



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 351 751**

② Número de solicitud: 200900952

⑤ Int. Cl.:

C02F 1/48 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

B03C 1/01 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **07.04.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2011**

Fecha de la concesión: **29.08.2011**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **08.09.2011**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
08.09.2011

⑰ Titular/es: **EMPRESA NACIONAL DE RESIDUOS
RADIATIVOS, S.A.**
c/ Emilio Vargas, 7
28043 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Sueiras Romero, Jesús Eduardo;**
Salla Cabau, Isabel;
Cornadó Muste, David y
Medina Cabello, Francisco

⑲ Agente: **Carpintero López, Mario**

⑳ Título: **Material particulado con propiedades magnéticas para el tratamiento de residuos líquidos y la recuperación de metales en disolución.**

㉑ Resumen:

Material particulado con propiedades magnéticas para el tratamiento de residuos líquidos y la recuperación de metales en disolución.

La presente invención se encuadra en el campo de los materiales y procedimientos para el tratamiento de residuos líquidos, especialmente se refiere a una partícula así como a un material constituido por dichas partículas para el tratamiento de aguas residuales industriales con solutos metálicos y/o radiactivos.

ES 2 351 751 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Material particulado con propiedades magnéticas para el tratamiento de residuos líquidos y la recuperación de metales en disolución.

5

Campo de la invención

La presente invención se encuadra en el campo de los materiales y procedimientos para el tratamiento de residuos líquidos, especialmente se refiere a una partícula así como a un material constituido por dichas partículas para el tratamiento de aguas residuales industriales con solutos metálicos y/o radiactivos.

10

Antecedentes de la invención

15

El tratamiento adecuado de las aguas residuales industriales, permite su posterior descontaminación y vertido seguro, contribuyendo a un consumo sostenible de los recursos hídricos. Los tratamientos deben garantizar un nivel igual o inferior al contenido máximo aceptable de un contaminante determinado, de manera que se puedan reutilizar sin riesgos los efluentes industriales.

20

Dependiendo de la naturaleza del contaminante, los tratamientos pueden ser mecánicos, químicos o biológicos. Los efluentes industriales, tales como las aguas de refrigeración de las centrales nucleares, contienen contaminantes en disolución. Para eliminarlos, se han utilizado ampliamente las resinas de intercambio iónico, capaces de retener en su superficie los iones disueltos en el agua y liberarlos en una segunda solución, regenerando así la resina. Aquí la relación superficie/volumen es crítica ya que la cantidad del contaminante eliminado es directamente proporcional a esta. La adsorción a este tipo de resinas se considera un proceso de refinamiento y su viabilidad depende de la existencia de un medio eficaz de regeneración de la resina, una vez saturada su capacidad de adsorción. Entre los adsorbentes más ampliamente utilizados se encuentran el carbón activo, las arcillas y las zeolitas. El proceso habitual para eliminar los elementos radioactivos de las aguas de refrigeración de las centrales nucleares consiste en un proceso de filtración seguido de un proceso de concentración mediante ósmosis inversa o de evaporación del agua, la elección de uno u otro dependerá básicamente del contenido en sólidos de las aguas a tratar. Ambas etapas tienen algunos inconvenientes, por ejemplo la filtración por intercambio supone la generación de una cantidad de residuo muy elevada que debe ser tratada posteriormente. Por otra parte, la evaporación térmica resulta un proceso económicamente costoso y presenta también problemas de corrosión superficial en los materiales.

25

Los materiales y métodos para la eliminación selectiva de metales de aguas residuales, como las aguas de refrigeración de las centrales nucleares, y, en general, de efluentes contaminados con metales, han sido objeto de numerosos esfuerzos destinados a aumentar la selectividad y eficacia de dichos materiales. Con la intención de mejorar estos procedimientos, encontramos una serie de estrategias enfocadas a desarrollar nuevos procesos más efectivos, o adsorbentes más selectivos y que por tanto generen un menor volumen de residuos.

30

Los isótopos radiactivos de Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} aparecen como residuos de las aguas de refrigeración de las centrales nucleares. Para su eliminación se han utilizado diferentes adsorbentes que atrapan iones metálicos por intercambio catiónico como las zeolitas, la titanosilicalita y arcillas de tipo esmectita, caolinita y montmorillonita. Algunas aplicaciones, descritas en la patente US 7018542, han consistido en mejorar la selectividad de intercambio iónico de las zeolitas como la clinoptilolita, mediante la modificación de ésta. La capacidad de intercambio dependerá de la relación Si/Al de las zeolitas. El ajuste de la relación Si/Al se hace por tratamiento con una solución básica la cual provoca la desaluminación de las zeolitas, en condiciones controladas, hasta un valor adecuado. Pero el problema con este tipo de adsorbente sigue siendo la falta de especificidad. La adsorción selectiva de los iones Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} en disolución se puede conseguir con la combinación de un agente quelante con un polímero orgánico o resina, ya que dicho agente quelante ha de estar unido a una superficie de manera que sea posible separarlo de la solución a descontaminar. Con este objeto se han desarrollado sistemas magnéticos y procedimientos para su utilización en el tratamiento y recuperación de aguas residuales.

35

La patente EP-5522856 detalla un método de purificación de soluciones acuosas para eliminar de ellas radioisótopos de iones metálicos mediante el tratamiento con partículas magnéticas embebidas en un polímero orgánico que se recubre con adsorbentes específicos para dichos iones. Los límites de este sistema radican en la difícil recuperación y reciclaje del material adsorbente así como en su falta de especificidad. Otros materiales mejor adaptados a este tipo de residuos se han descrito en la solicitud de patente internacional WO-9521011, que se refiere a un material magnético particulado, cuyas partículas presentan un centro de magnetita recubierto por una mezcla de un material fibroso y un agente cohesivo sólido. Estas partículas pueden estar embebidas en una resina polimérica y pueden incluir además agentes quelantes o de intercambio iónico. La solicitud incluye un procedimiento para la producción de un material magnético que adsorbe cesio en una superficie creada por reacción de resorcinol y formaldehído en etanol. El problema de este adsorbente sigue siendo la falta de especificidad y el bajo coeficiente de adsorción de metales alcalinos en disolución. Por otro lado, el documento WO-2004101158, se refiere a un sistema de descontaminación de soluciones acuosas que puede realizarse en continuo o en discontinuo. Utiliza partículas con propiedades magnéticas, formadas por magnetita, ferritina (que es un polímero orgánico) y un agente quelante. Los componentes de estas partículas se distribuyen en capas concéntricas de manera que el núcleo de magnetita está recubierto por ferritina la que a su vez

40

45

50

55

está recubierta por un agente quelante. Entre los agentes quelantes utilizados se encuentran los éteres corona. La inclusión de un agente quelante en la partícula soluciona el problema de la selectividad del material, pero la magnitud del campo magnético que generan es limitada.

5 Para superar este problema, la presente invención propone una partícula con propiedades magnéticas que es única por su simplicidad y la alta relación superficie/volumen, su mayor campo magnético y especificidad para separar ciertos metales como el cesio, estroncio, níquel y cobalto (en especial sus isótopos radiactivos) de soluciones acuosas.

10 Breve descripción de las figuras

Figura 1. Panel A, representación esquemática de una partícula de acuerdo con la invención. Panel B una micrografía del material magnético de la presente invención, formado por dichas partículas.

15 Figura 2. Diagrama de una planta piloto de adsorción de radioisótopos que utiliza el material magnético de la presente invención.

Figura 3. Difractogramas para las partículas de (a) Magnetita, (b) sílica Fumed y (c) sílica + 10% de Magnetita.

20 Figura 4. (a) Fotografía de la planta piloto donde pueden apreciarse sus elementos. (b) reactor conteniendo el material magnético de la presente invención. (c) filtro magnético.

Figura 5. (a) comparación de la capacidad de adsorción de cesio de algunas combinaciones de los componentes de una partícula de acuerdo con la invención. (b) Capacidad de adsorción de cesio de las partículas de la invención en función de su proporción en magnetita.

Figura 6. Capacidad de adsorción de estroncio de las partículas compuestas por sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18 corona-6.

30 Figura 7. Comparación entre la capacidad de adsorción del composite y una realización preferida de las partículas de la invención. (a) capacidad de adsorción de cobalto de las partículas compuestas por sílica + 5% Magnetita + EDTA. (b) capacidad de adsorción de níquel de las partículas compuestas por sílica + 5% Magnetita + EDTA.

Figura 8. Comparación de la capacidad de adsorción de cesio entre dos realizaciones preferidas de la presente invención.

Figura 9. (a) representación esquemática de un sistema para el tratamiento de efluentes industriales. (b) fotografía de una planta semi-industrial para el tratamiento de efluentes industriales que utiliza las partículas de la invención.

40 Objeto de la invención

Un primer objeto de la presente invención se refiere a una partícula con propiedades magnéticas (de aquí en adelante partícula de la invención) que comprende:

45 i. un composite que comprende un soporte de material mesoporoso y nanopartículas ferromagnéticas dispersas sobre dicho soporte,

ii. un agente quelante que recubre dicho composite.

50 La presente invención aprovecha las propiedades porosas del soporte mesoporoso para dispersar las nanopartículas ferromagnéticas en su superficie, disminuyendo el tamaño de las partículas magnéticas (inferior a 3 nm) y aumentando así la relación superficie/volumen y la magnitud del campo magnético respecto a otras partículas con propiedades magnéticas del estado de la técnica. En una realización particular de la presente invención, la partícula utiliza, por lo tanto, un soporte de material mesoporoso que comprende dióxido de silicio seleccionado de entre silicio de origen pirogénico, sílice mesoporoso y/o sus mezclas.

Las propiedades magnéticas de la partícula de la presente invención, confieren las ventajas de una mayor especificidad por los isótopos radiactivos y de facilitar su recuperación mediante fuerzas de atracción. En una realización preferente de la presente invención, la partícula comprende nanopartículas de magnetita.

La partícula con propiedades magnéticas de la presente invención incorpora como agente quelante alguno seleccionado de entre derivados del etileno, éteres corona y mezclas de estos. En una realización particular, muy preferida para la eliminación de isótopos de Ni^{2+} y Co^{2+} , el agente quelante es el ácido etileno diamino tetracético (EDTA). En otra realización particular, preferida para la eliminación de isótopos de Cs^+ y Sr^{2+} , el éter corona es el 18-corona-6 dicitclohexano.

ES 2 351 751 B2

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la partícula de la invención que comprende las etapas de:

- i) Síntesis de un composite particulado mediante la soportación de nanopartículas ferromagnéticas generadas *in situ* a una suspensión acuosa de material mesoporoso, y,
- ii) Secado del material obtenido en i) y,
- iii) Recubrimiento del composite sintetizado en i) con un agente quelante.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un material que comprende al menos una de las partículas de la presente invención (de aquí en adelante, material magnético de la presente invención o material de la invención).

Otro objeto de la presente invención, se refiere a un método de descontaminación de un residuo radioactivo líquido mediante el tratamiento de dicho residuo con el material magnético de la presente invención.

Un último objeto de la presente invención se refiere a un sistema para el tratamiento de efluentes industriales que comprende un reactor caracterizado porque aloja el material magnético de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención propone una ventajosa alternativa a los materiales particulados con propiedades magnéticas utilizados en el estado de la técnica y que han sido descritos en los antecedentes de la presente invención. En el contexto de la presente invención las expresiones “partícula de la invención” y “partícula de la presente invención” se refiere a una partícula con propiedades magnéticas que está formada por una base de material mesoporoso, nanopartículas de material ferromagnético y un agente quelante. Así la Partícula con propiedades magnéticas o partícula de la invención comprende:

- i. un composite que comprende un soporte de material mesoporoso y nanopartículas ferromagnéticas dispersas sobre dicho soporte.
- ii. un agente quelante que recubre dicho composite.

En contraste con las partículas utilizadas en el estado de la técnica, la partícula de la presente invención no contiene un centro magnético sino que las nanopartículas de material ferromagnético se localizan sobre el material mesoporoso. En una realización particular, dicho soporte mesoporoso comprende dióxido de silicio seleccionado de entre silicio de origen pirogénico, sílice mesoporoso y mezclas de ambos. El dióxido de silicio puede ser, por ejemplo, sílice amorfa. El sílice fumed es un tipo de sílice amorfo que tiene aspecto de polvo y está formado por partículas vítreas de sílice, producto de una reducción de cuarzo puro con coque en los hornos de fundición. La porosidad del sílice fumed permite adsorber o dispersar sobre él otros materiales, por ejemplo nanopartículas ferromagnéticas, actuando así como portador (fig. 1A). Las nanopartículas ferromagnéticas confieren las propiedades magnéticas a la partícula de la invención. En una realización preferida, dichas nanopartículas ferromagnéticas son de magnetita.

La distribución de componentes en la partícula de la presente invención, confiere varias ventajas específicas. En primer lugar, debido al pequeño tamaño de la nanopartícula magnética, le confiere un campo magnético mucho más intenso, también, para un peso medio dado de una partícula, se consigue una mayor relación superficie/volumen (ejemplo 2, figura 3) que conlleva por un lado el aumento significativo del campo magnético del composite y, por otro, una mayor especificidad quelante hacia isótopos radiactivos. En este sentido, se demuestra que, tras filtrar efluentes, conteniendo isótopos radiactivos e isótopos no radiactivos, con un material formado por partículas de la invención, las distintas composiciones y porcentajes de Cs^+ y Sr^{2+} (para los isótopos no radioactivos) no varían significativamente mientras que ocurre una drástica reducción en la presencia de núcleos radiactivos de Cs^+ y Sr^{2+} disminuyendo en su casi totalidad la radiactividad del efluente. Esto indica que las partículas de la presente invención son selectivas para los isótopos radiactivos (tabla 12/ejemplo 9).

En la partícula de la presente invención, el agente quelante se selecciona de entre derivados del etileno, éteres corona y mezclas de estos. En una realización particular, el agente quelante se selecciona de entre el ácido etilén diamino tetra-acético (EDTA) y el 18-corona-6 dicitclohexano. En la partícula de la presente invención, el agente quelante se localiza directamente sobre el composite formado por material mesoporoso y nanopartículas ferromagnéticas. Esta disposición de los componentes otorga además la ventaja de una asociación directa entre las nanopartículas de material ferromagnético y el agente quelante, que supone una simplificación frente al estado de la técnica evitando así la necesidad de incluir en la partícula materiales de unión entre componentes, como por ejemplo polímeros orgánicos.

En una realización preferida, la partícula de la presente invención tiene un diámetro comprendido entre 0,35-2 mm. Mientras que la partícula de material mesoporoso puede llegar a medir hasta 2 mm, las nanopartículas de material ferromagnético tienen, como su nombre indica, dimensiones nanométricas.

ES 2 351 751 B2

Otro objeto de la presente invención se refiere a un material particulado (de aquí en adelante, material de la presente invención), con aspecto de arena fina o polvo que comprende al menos una partícula de acuerdo con la presente invención.

5 Otro objeto de la presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de la partícula de la presente invención, que comprende las etapas de:

- 10 i) Síntesis de un composite mediante la adición de una solución de nanopartículas ferromagnéticas a una suspensión de material mesoporoso y,
- 10 ii) Secado del composite obtenido en i) y,
- 15 iii) Recubrimiento del composite sintetizado en i) con un agente quelante.

15 La partícula de la presente invención se obtiene por lo tanto, mediante la síntesis de un composite que está formado por un soporte de material mesoporoso con nanopartículas de un material ferromagnético dispersadas sobre él, y recubierto por un agente quelante apropiado, según el ión que se desee retirar del efluente.

20 Para sintetizar el composite de la partícula de la presente invención, se prepara una suspensión acuosa con el soporte mesoporoso (en polvo) y se calienta a una temperatura previa a la ebullición, a esta solución se añaden sales de metales precursores de un material ferromagnético y después una solución acuosa que contiene una base amoniacal que puede ser orgánica o inorgánica. Todas las adiciones se realizan de forma simultánea y mediante fuerte agitación y/o ultrasonidos. Posteriormente el material se filtra, se lava con abundante agua y se seca a 60°C. Mediante este protocolo se obtienen nanopartículas magnéticas dispersas homogéneamente en el soporte escogido. Este procedimiento comprende cualquier material ferromagnético, incluyendo la magnetita, ferritas y mezclas de ellas, preferiblemente de dimensiones nanométricas (nanopartículas). El polvo ferromagnético, puede ser de origen comercial o puede sintetizarse. Así se obtiene un composite de material mesoporoso y material ferromagnético que se recubre en la segunda etapa del procedimiento de síntesis de la partícula, por un agente quelante. Este recubrimiento otorga la especificidad por el ión metálico. El recubrimiento puede realizarse mediante impregnación u otro procedimiento que favorezca la adsorción del agente quelante sobre la superficie del composite. Para ello se añaden los composites sintetizados anteriormente a una solución del agente quelante en un solvente orgánico o acuoso y se deja en agitación hasta que dicho solvente se evapore. El agente quelante se elige de entre los derivados del etileno como el ácido etileno diamino tetra-acético (EDTA), los éteres corona y sus derivados, por ejemplo el 18-corona-6 dicitlohexano, y/o sus mezclas.

El método descrito anteriormente permite aprovechar la naturaleza porosa del material mesoporoso para dispersar en él las nanopartículas de material ferromagnético al tiempo que permite adsorber el quelante directamente sobre el composite acoplado directamente las propiedades magnéticas con las propiedades quelantes lo cual, como se ha dicho, resulta en la ventaja de una mayor especificidad por isótopos radiactivos de los metales (ejemplo 9, tabla 12), seleccionados según el agente quelante utilizado en el recubrimiento de dicho composite.

En una realización particular del método de la invención, (ejemplo 1) se prepara una suspensión de sílice fumed en agua y se calienta sin llegar a ebullición, se añaden sales de hierro II y hierro III, se purga con argón para que no se oxiden y se añade NH_4OH agitando fuertemente. El porcentaje de magnetita adsorbida sobre la sílice, puede ajustarse para optimizar sus propiedades de adsorción. El ejemplo 5 muestra una ilustración de este ajuste. La figura 5 muestra un ejemplo de cómo la proporción de magnetita influencia la capacidad de adsorción del isótopo ^{137}Cs . Mediante el procedimiento descrito, se obtienen partículas de un composite sílice/magnetita que se recubren posteriormente con el agente quelante (ver ejemplo 1). Para impregnar el composite sílice/magnetita con el dicitlohexano-18-corona-6, se añade una disolución del éter corona en acetona a otra solución con partículas del composite. La mezcla se deja en agitación hasta que se evapore toda la acetona (ver ejemplo 1).

El composite sílice/magnetita recubierto con EDTA presenta buenas propiedades de adsorción para Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} mientras que el mismo composite recubierto con éter dicitlohexano-18-corona-6 presenta buenas propiedades de adsorción para el Cs^+ , Sr^{2+} y Ni^{2+} , pero no para el Co^{2+} (ejemplo 6, figura 7 y figura 8). Por lo tanto, la composición del efluente a tratar es la que determina la composición final de la partícula a utilizar así como las condiciones de operación.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un método de descontaminación de residuos radiactivos líquidos que comprende el tratamiento de dichos residuos con el material de la presente invención. Dicho tratamiento puede ser en continuo o discontinuo, aunque se ha comprobado que el tratamiento en continuo ofrece mejores resultados. El tratamiento consiste en hacer pasar un flujo de residuo líquido que contiene Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} o mezclas de ellos a través de un contenedor relleno con el material magnético de la invención. En el contexto de la presente invención el término “reactor” se refiere a dicho contenedor que puede ser cualquier estructura limitada por placas porosas que permitan el flujo del residuo líquido (ejemplo 5, figura 4). Tras su paso o filtración por el material magnético de la presente invención, se observa como la radiactividad del residuo líquido disminuye drásticamente mientras que su composición en elementos no radiactivos no cambia significativamente (tabla 12).

ES 2 351 751 B2

Opcionalmente, para optimizar la eficiencia del método, el residuo líquido a descontaminar puede enfriarse a una temperatura de entre 2°C a 5°C, preferentemente a 3°C, tras lo cual se filtra a través del reactor.

5 El material magnético de la presente invención, puede recuperarse fácilmente para su reutilización mediante el calentamiento de las partículas en una disolución acuosa (ejemplo 8). La incorporación de los agentes quelantes seleccionados confiere la ventaja de que, al funcionar de manera dependiente de la temperatura, un aumento de ésta provoca la desorción del ión, recuperando así el material inicial.

10 El material magnético de la presente invención, puede utilizarse también en un método para la separación de metales en disolución, incluso cuando el líquido a tratar no contenga isótopos radiactivos de Cs⁺, Sr²⁺, Ni²⁺ y Co²⁺.

15 Otro objeto de la presente invención se refiere a un sistema para el tratamiento de efluentes industriales que comprende una cámara de reacción que contiene al menos un reactor, preferiblemente varios, que se caracteriza porque contiene el material magnético de la presente invención. Dicho sistema (figura 9A y ejemplo 9) comprende un tanque de entrada, opcionalmente dotado con un sistema de refrigeración que reduce la temperatura del efluente para optimizar la eficiencia de la descontaminación; un sistema de bombeo que cumple la función de impulsar el efluente desde el tanque de entrada hacia la cámara de reacción, este sistema puede ser por ejemplo una bomba centrífuga o cualquier otro sistema impulsor comúnmente conocido por el experto en la materia. El efluente impulsado, se recibe en la cámara de reacción que comprende al menos un reactor, que puede ser un aparato desechable, y que se caracteriza por contener el material magnético de la presente invención. Dicho reactor está delimitado por placas porosas y puede situarse dentro de un bidón prehormigonado. La cámara de reacción contiene preferentemente varios reactores desechables, separados por placas porosas. Opcionalmente, la entrada del efluente a los reactores está regulada por un sistema de válvulas previo, opcionalmente acoplado a un sistema de distribución de caudal. Preferentemente se incorpora un sistema de filtros, que puede consistir en filtros convencionales, o filtros magnéticos (fig 4C) o ambos. Los filtros convencionales se localizan previos a la entrada del efluente en el reactor pueden presentar poros de entre 5 y 25 μm. Los filtros magnéticos se localizan a la salida del efluente con el objeto de recuperar las partículas posiblemente arrastradas con el efluente. El sistema puede estar dotado también con una válvula de purga que permite el vaciado de los reactores y una serie de medidores de actividad radiológica en diferentes puntos control (figura 9).

30 El tipo de quelante adsorbido sobre el composite de las partículas contenidas en los reactores, viene determinado por la composición radiológica del efluente a tratar. El número de reactores contenidos en la cámara de reacción depende del caudal de dicho efluente así como de su carga radioactiva.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de las partículas

40 Los materiales escogidos para la adsorción de cesio fueron los siguientes:

- Magnetita (Sintetizada)
- Sílica Fumed (Comercial)
- Magnetita (Comercial)
- Composites sílica-magnetita.

50 A continuación se describe la síntesis de los materiales utilizados:

Síntesis de magnetita

55 Esta síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en García-Cerda *et al.*, Superficies y Vacío, 2003, 16 (1), 28-31. A 100 ml de agua miliQ se le pasó argón para desplazar el oxígeno disuelto. Posteriormente se añadieron 4,37 gramos de FeCl₃·6H₂O y 1,64 gramos FeCl₂·4H₂O en una relación molar 2:1. Una vez disueltos, se calentó la disolución hasta una temperatura de 70°C. Cuando la solución llegó a esta temperatura se añadieron 28 ml de NH₄OH y se observó que instantáneamente se forma un precipitado negro que es la magnetita.

60

Síntesis de composites

Se sintetizaron las siguientes muestras: sílica + 5%, 10% y 15% de magnetita.

65

Se preparó una disolución de Fe^{2+/3+} en las mismas proporciones que las descritas para la magnetita. En un balón de 250 ml se añadieron 100 ml de agua miliQ y el sistema se purgó con argón (para que no se oxide el Fe²⁺). Se añadió la solución de Fe^{2+/3+} y se calentó hasta llegar a 80°C.

ES 2 351 751 B2

Por otro lado, en otro balón con 100 ml de agua miliQ se le añadió la cantidad de sílica correspondiente y se calentó hasta los 80°C. Una vez las dos disoluciones alcanzaron la misma temperatura con una agitación fuerte se adicionó la disolución de $\text{Fe}^{2+/3+}$ a la solución sílica. A continuación se añadió a esta solución 25 ml de NH_4OH manteniendo una fuerte agitación para que se acabe de formar la magnetita. Se dejó enfriar la solución y se eliminó el agua sobrante por filtración. Por último se secó en la estufa.

Una representación de la estructura de las partículas se puede apreciar en la figura 1, panel A. El panel B es una micrografía del material magnético de la invención, formado por dichas partículas.

Recubrimiento de las partículas de composite

Los composites detallados anteriormente han sido modificados los siguientes agentes quelantes del tipo éteres corona y EDTA.

- Diciclohexano-18-corona-6
- 18-Corona-6
- Dibenzo-18-corona-6
- Dibenzo-24-corona-8
- EDTA

Recubrimiento del composite con éter corona

Se añadió 0,2 ml de una disolución de agente quelante en acetona $2,4 \cdot 10^{-2}$ M sobre 0,2 gramos de un composite sintetizado en el apartado anterior. A continuación se dejó evaporar el disolvente.

El composite sílice-magnetita, se calcinó durante 2 h y a 100°C para eliminar el agua adsorbida en el interior de las cavidades antes de hacer la adsorción. Una vez transcurridas las 2 h se enfrió a temperatura ambiente y se procedió a la impregnación.

Recubrimiento del composite con EDTA

Se añadieron 0,2 ml de una disolución de agente quelante en agua en medio básico (pH=8) sobre 0,2 gramos de un composite sintetizado en el apartado anterior.

A continuación se calentó la muestra a 100°C durante 24 h para eliminar el agua.

Ejemplo 2

Caracterización de las partículas por las técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, determinación de área bet y difracción de Rayos X

Se han caracterizado las partículas previamente sintetizadas en el ejemplo 1, por Microscopía Electrónica de elevada resolución. La figura 1b muestra una imagen representativa de las partículas obtenidas por este procedimiento.

El tamaño de partículas observado en las fotografías es inferior a 4 nanómetros para la magnetita, entre 10 y 40 nm para la sílica, y entre 20 y 40 nm para los composites sílica/magnetita. Por lo tanto, el hecho de no observar en la muestra sílica + 10% Magnetita, partículas de magnetita indica que la magnetita se encuentra bien dispersa sobre las partículas de sílica y por lo tanto el área superficial de la muestra es muy elevada.

También, se realizó la caracterización por la técnica de Fisiorción de Nitrógeno a 77K para determinar el área superficial. Los resultados se recogen en la Tabla 3.

TABLA 3

Resultados de área superficial de las muestras

Muestra	Área superficial (m ² /g)
Magnetita	8,1
Sílica Fumed	317,5
Sílica + 10% Magnetita	226

Por último se realizó la caracterización de las muestras por la técnica de Difracción de Rayos X para determinar las fases presentes en cada muestra.

La figura 3 muestra los difractogramas para las partículas de (a) Magnetita, (b) sílica Fumed y (c) la partícula sílica + 10% de Magnetita, respectivamente.

En el caso de la magnetita (Figura 3a) adicionalmente a los picos de difracción del aluminio del soporte se observaron todos los picos pertenecientes a la magnetita. El hecho de que sean picos estrechos e intensos, indica que son partículas grandes y altamente cristalinas. En el caso de la sílica Fumed (Figura 3b), el difractograma obtenido mostró una banda ancha a ángulos bajos, lo cual es indicativo de un material mesoporoso con una cristalinidad baja, como es el caso de la sílica Fumed. Por último, en el caso de la muestra de partículas sílica + 10% Magnetita (Figura 3c), se observó la banda correspondiente a la sílica Fumed pero no se observaron los picos de la magnetita, lo cual indica que las nanopartículas de magnetita tienen un tamaño inferior a 4 nm y están altamente dispersas sobre la sílica.

Por lo tanto, todos los resultados de caracterización realizados sobre las tres muestras confirmaron que en la muestra de partículas sílica + 10% Magnetita, las partículas de magnetita estaban altamente dispersas y eran de un tamaño inferior a 4 nm, lo cual indica que existe una elevada área superficial de magnetita capaz de adsorber cationes en disolución.

Ejemplo 3

Diseño de la planta piloto para estudios de adsorción en continuo y discontinuo

El diseño de la planta piloto se ha realizado para que permita realizar experimentos de adsorción en continuo y discontinuo o batch.

Un diagrama de la planta piloto de adsorción de cesio se presenta en la figura 2. Este prototipo nos permitió realizar a mayor escala (30 litros en sistema batch y entre 1-10 litros/hora en continuo) experimentos de adsorción de cesio en sistema batch o en continuo.

El sistema estaba provisto de un sistema de refrigeración o calefacción que permitió ajustar la temperatura del sistema hasta la temperatura óptima de adsorción del isótopo.

Para los experimentos en continuo, el material magnético de la presente invención estuvo ubicado dentro del reactor en forma de lecho fijo. El efluente conteniendo el isótopo pasó a través del material magnético de la presente invención quedándose el isótopo retenido en él. En el caso de los experimentos en discontinuo, el sistema propuesto permitió la separación del material magnético de la presente invención mediante un filtro magnético, una vez tuvo lugar el proceso de adsorción del isótopo radiactivo, y se obtuvo un efluente de salida libre (figura 5).

Los componentes que formaron el conjunto de la planta piloto fueron:

- Un reactor batch de 10 litros cerrado con una tapa con diferentes bocas.
- Sistema de agitación mecánico con un rango de velocidad entre 40 y 2000 rpm.
- Reactor para sistema en continuo con placas porosas a la entrada y salida del reactor.
- Una bomba de líquidos.
- Sistema de refrigeración que permite trabajar entre - 10°C y 100°C.

ES 2 351 751 B2

- Filtro magnético.
- Depósito de recogida.
- Detectores de Temperatura, pH y conductividad.

La disposición en la planta de estos componentes es la que se describe en el diagrama de la figura 4 y en la fotografía de la figura 5.

Ejemplo 4

Tipo de agente quelante

En la adsorción de cesio se han probado diferentes agentes quelantes del tipo éter corona. Concretamente se han probado el dicitclohexano-18-corona-6; 18-Corona-6, dibenzo-18-corona-6; dibenzo-24-corona-8; Dicitclohexano-18-corona-6 18-Corona-6; Dibenzo-24-corona-8 Dibenzo-18-corona-6.

Se prepararon 4 sistemas de magnetita-quelante siguiendo el método de síntesis descrito en el ejemplo 1 y utilizando como soporte la magnetita. Los resultados de adsorción se resumen en la tabla 4 y la figura 5.

Estos resultados indican que entre los diferentes agentes quelantes, el que mejores resultados de adsorción de cesio en disolución obtuvo fue el dicitclohexano-18-corona-6.

TABLA 4

Valores de adsorción obtenidos para la magnetita con los éteres corona

Adsorbente	T ^a	Concentración (ppb)		
		Inicial	T=0	T=0.5 (h)
Magnetita	5°C	1000	860	850
Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6.	5°C	1000	830	820
Magnetita + dibenzo-24-corona-8.	5°C	1000	880	910
Magnetita + dibenzo-18-corona-6.	5°C	1000	910	920
Magnetita + 18-corona-6.	5°C	1000	850	860

Tiempo de contacto en la adsorción

En todos los experimentos realizados, se observó que la adsorción es instantánea.

Ejemplo 5

Estudio de adsorción de cesio en sistemas en continuo. Optimización de la cantidad de magnetita dispersa sobre la sílica fumed

El reactor se llenó con 50 gramos del material magnético de la presente invención. Debido a que el volumen del reactor era mucho mayor que el volumen que ocupaban los 50 gramos de material magnético, se utilizaron unas perlas de vidrio de 4 mm de diámetro para rellenar el volumen de reactor vacío. El material magnético de la presente invención se depositó en una capa en la parte baja del reactor y en la parte superior se depositaron las perlas de vidrio, llenando el resto del reactor.

Los experimentos de adsorción se realizaron a una temperatura entre 3 y 5°C. Se añadieron 10 litros del efluente a tratar con una concentración de 1000 ppb de cesio dentro del depósito de entrada. Previamente al inicio de la prueba se enfrió el efluente hasta una temperatura de 3°C, a continuación, utilizando un caudal de 1,5 litros/hora, se hizo pasar el efluente a tratar por el reactor, el cual contiene entre 25 y 50 gramos de material magnético de la presente invención

ES 2 351 751 B2

dispuestos en una sola capa según el método B. Una vez el efluente pasó por el reactor, a la salida se recogió muestra para realizar la medida de la concentración mediante adsorción atómica.

Se realizó la optimización de la cantidad de magnetita dispersa sobre sílica fumada con la finalidad de optimizar las propiedades de adsorción de las partículas. Se evaluaron los siguientes porcentajes de magnetita, el éter corona fue en todos los casos el dicitohexano-18-corona:

- Sílica Fumed + 15% Magnetita + Éter Corona
- Sílica Fumed + 10% Magnetita + Éter Corona
- Sílica Fumed + 5% Magnetita + Éter Corona
- Sílica Fumed + 2% Magnetita + Éter Corona

Los resultados presentados en la figura 5, nos indican que la cantidad de magnetita adsorbida sobre la sílica influye considerablemente las propiedades de adsorción de la partícula. Cuando la concentración de magnetita sobre sílica fue del 15%, las partículas adsorbieron más del 98% del cesio en solución durante las primeras 9 horas de experimentación, mientras que en el caso de la sílica + 5% Magnetita + Éter Corona, las partículas adsorbieron más del 98% del cesio durante las primeras 63 horas de funcionamiento de la planta en las condiciones citadas anteriormente.

Los valores de la tabla 5 muestran una mayor capacidad de adsorción para la partícula con un 5% de magnetita. El pequeño tamaño de las nanopartículas de magnetita y su amplia dispersión, favorecen la accesibilidad de los iones metálicos en disolución a los materiales adsorbentes, mejorando las propiedades de adsorción de la partícula.

TABLA 5

Capacidad de adsorción correspondiente a una adsorción superior al 98% para diferentes partículas

Muestra	Capacidad de adsorción (μgCs adsorbidos/g adsorbente)	Capacidad de adsorción (Bq adsorbidos/g adsorbente)
Sílica +10% Magnetita + Éter Corona	2400	$7,7 \cdot 10^9$
Sílica +5% Magnetita + Éter Corona	3950	$1,27 \cdot 10^{10}$
Sílica +2% Magnetita + Éter Corona	540	$1,7 \cdot 10^9$
Sílica +15% Magnetita + Éter Corona	540	$1,7 \cdot 10^9$
Magnetita	120	$3,8 \cdot 10^8$
Magnetita + Éter Corona	140	$4,4 \cdot 10^8$

Ejemplo 6

Experimentación a nivel de laboratorio y planta piloto para Sr^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+}

Adsorción a nivel del laboratorio y de planta piloto para el Sr^{2+}

Las pruebas de adsorción en discontinuo o batch se realizaron de la siguiente manera:

Se preparó una disolución de estroncio con una concentración de 1000 ppb. A 250 ml de dicha disolución, que se mantuvo a la temperatura adecuada (entre 2 y 3°C) y en agitación, se añadió una cantidad de material magnético de la presente invención (entre 0,02 y 0,5 gramos) para que tuviera lugar la adsorción del estroncio. Pasado un cierto tiempo se cogió una muestra de la disolución y se midió la concentración de estroncio restante en la solución.

ES 2 351 751 B2

Los adsorbentes que se probaron son los siguientes:

- Sílica
- Sílica + X% Magnetita (donde X es 5 y 10)
- Sílica + X% Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6 (donde X es 5, 10 y 15)
- Magnetita comercial

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

TABLA 6

% de adsorción de Sr²⁺ para diferentes adsorbentes y en diferentes condiciones, comparación con el Cs⁺

Adsorbente	% Ads Sr ²⁺ en disol.		% Ads Cs ⁺ en disol. 0,2 g
	0,2 g	0,05 g	
Sílica	27		
Sílica + 5% magnetita	100	100	
Sílica + 5% magnetita + dicitclohexano-18-corona-6	100	100	
Sílica + 10% magnetita	80		42,6
Sílica + 10% magnetita + dicitclohexano-18-corona-6	100		34,2
Sílica + 15% magnetita + dicitclohexano-18-corona-6	99		
Magnetita comercial	24		15
Sílica + 5% magnetita+ dicitclohexano-18-corona-6 (20°C)	100		

Los resultados obtenidos con los experimentos realizados a nivel de laboratorio y utilizando un sistema batch, indican para todas las partículas probadas y en las diferentes condiciones estudiadas que las partículas del tipo sílica + X%Magnetita+ Éter corona, utilizados para la adsorción selectiva del Cs⁺, son todavía mejores para la adsorción del Sr²⁺.

Para comprobar este hecho se estudió la capacidad de adsorción para dos soluciones mezcla, de las partículas sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6. La primera solución conteniendo 400 ppb de Sr²⁺ y 1600 ppb Cs⁺, y la segunda conteniendo por 1000 ppb Sr²⁺ y 1000 ppb Cs⁺. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 7

% de adsorción de Sr²⁺ y Cs⁺ de las mezclas a nivel de laboratorio y en sistemas batch

	Solución 1		Solución 2	
	% Ads Sr ²⁺	% Ads Cs ⁺	% Ads Sr ²⁺	% Ads Cs ⁺
Sílica + 5% magnetita + dicitclohexano-18-corona-6	100	78,5	100	63,3

ES 2 351 751 B2

Según los resultados presentados en las tablas 6 y 7, la partícula sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6 presentó mayor afinidad de adsorción para el Sr^{2+} que para el Cs^+ , incluso cuando se trataba de una mezcla de cationes.

5 Para completar el estudio de adsorción para el estroncio, se determinó la capacidad de saturación del material magnético de la presente invención mediante el estudio en continuo y a nivel de la planta piloto.

10 Los experimentos de adsorción se realizaron de la siguiente forma: a una temperatura entre 3 y 5°C se añadieron 10 litros del efluente a tratar con una concentración de 1000 ppb de estroncio dentro del depósito de entrada. Previamente al inicio de la prueba se enfrió el efluente hasta una temperatura de 3°C, a continuación, utilizando un caudal de 1,65 litros/hora se hizo pasar el efluente a tratar por el reactor, el cual contenía 25 gramos de material magnético de la presente invención dispuestos en una sola capa. Una vez el efluente pasó por el reactor, se recogió muestra para realizar la medida de la concentración mediante adsorción atómica.

15 La figura 6 muestra la capacidad de adsorción de la partícula sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18 corona-6 para el Sr^{2+} .

20 Los resultados indican que las partículas adsorben más del 98% del estroncio en solución durante las primeras 120 horas de experimentación. A partir de este punto, la capacidad de adsorción disminuye progresivamente. Si consideramos únicamente los valores en los que las partículas adsorben más de un 98% del estroncio total y teniendo en cuenta el caudal del efluente, la partícula sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6 tiene una capacidad de adsorción de estroncio de 5200 microgramos por gramo de material magnético en las condiciones de operación probadas, frente a los 3950 microgramos por gramo de material magnético que resultaban para el cesio.

25 *Adsorción a nivel del laboratorio y de planta piloto para Ni^{2+} y Co^{2+}*

30 Entre los agentes quelantes selectivos más apropiados para el Ni^{2+} , encontramos principalmente la molécula de quitosan, mientras que para el Co^{2+} , algunos agentes quelantes adecuados son el ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA), el ácido dietilentetra-amino penta-acético(DPTA), el ácido tartárico, el ácido cítrico y las porfirinas.

Se estudió la capacidad de adsorción de Ni^{2+} y Co^{2+} para algunos adsorbentes:

- 35 - Magnetita comercial (al 100%)
- Sílica
- Sílica + X% Magnetita (donde X= 5, 10 y 15)
- 40 - Sílica + 5% Magnetita + quitosan
- Sílica + 5 %Magnetita+ Éter corona (dónde éter corona = dicitclohexano-18-corona-6,18-corona-6,Dibenzo 18-corona-6, Dibenzo 24-corona-8)
- 45 - Sílica + 5% Magnetita + EDTA

50 Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: se preparó una disolución de níquel o cobalto con una concentración de 1000 ppb. A 250 ml de dicha disolución, que se mantuvo a la temperatura adecuada (entre 2 y 3°C) y en agitación, se añadió 0,2 g de la partícula a ensayar. Pasado un cierto tiempo (entre 1 y 5 minutos) se cogió una muestra de la disolución y se midió la concentración de níquel o cobalto restante en la solución.

55 Los resultados de adsorción obtenidos para las diferentes partículas se muestran en la siguiente tabla, donde se incluyen partículas de sílice como control:

60

65

ES 2 351 751 B2

TABLA 8

Capacidad de adsorción de Ni²⁺ y Co²⁺ para diferentes partículas, en %

Adsorbente	Níquel (%)	Cobalto (%)
Sílica + 5% magnetita	85	65
Sílica + 10% magnetita	77	20
Sílica + 15% magnetita	84	-
Magnetita comercial al 100%	24	60
Sílica	-	0
Sílica + 5% magnetita + quitosano	0	-
Sílica + 5% magnetita + dicitclohexano-18-corona-6	97	1
Sílica + 5% magnetita + 18-corona-6	97	-
Sílica + 5% magnetita + dibenzo 18-corona-6	88	-
Sílica + 5% magnetita + dibenzo 24-corona-6	86	-
Sílica + 5% magnetita + EDTA	95	86

Los resultados obtenidos indican que todas las partículas probadas, excepto sílica + 10% de Magnetita, sílica y la Magnetita comercial, presentaron capacidades de adsorción de Ni²⁺ superiores al 85%. Contrariamente, en el caso del Co²⁺, solamente la partícula con EDTA presentó una adsorción del 86%, mientras que las partículas con algún tipo de éteres corona presentaron una capacidad de adsorción nula para el Co²⁺. Por lo tanto, la partícula sílica + 5% de Magnetita + EDTA fue capaz de adsorber tanto Ni²⁺ como Co²⁺.

Se determinó la capacidad de adsorción de esta partícula para el Ni²⁺ y Co²⁺. Para este estudio se utilizaron 50 g de material magnético formado por la partícula sílica + 5% de Magnetita + EDTA dispuesto en una única capa dentro del reactor. La reacción se realizó a una temperatura entre 2 y 5°C y se trataron varios litros de efluente con una concentración de 1000 ppb de Ni²⁺ o Co²⁺ a un caudal de 1,65 l/h.

La figura 7a muestra la capacidad de adsorción de la partícula sílica + 5% Magnetita y sílica + 5% de Magnetita + EDTA para el cobalto.

Los resultados presentados en la figura 7 indican que las partículas adsorbieron más del 98% del Cobalto en solución durante las primeras 115 horas de experimentación para la partícula sílica + 5% Magnetita, y durante las primeras 220 horas de experimentación para sílica + 5% Magnetita + EDTA.

Si consideramos únicamente los valores en los que las partículas adsorbieron más de un 98% del cobalto total y teniendo en cuenta el caudal del efluente y la cantidad de material magnético utilizado en el experimento, el composite sílica + 5% Magnetita tiene una capacidad de adsorción de cobalto de 2360 microgramos por gramo de material magnético y la partícula formada por sílica + 5% Magnetita + EDTA, de 4470 microgramos por gramo de material magnético en las condiciones de operación probadas. Por tanto, el hecho de añadir el EDTA mejoró en un 90% los resultados de adsorción.

En cuanto a la adsorción de níquel, los resultados obtenidos se presentaron en la figura 7b.

Los resultados presentados en la figura 7 indican que las partículas adsorbieron más del 98% de níquel en solución durante las primeras 105 horas de experimentación para el composite sílica + 5% Magnetita, y durante las primeras 160 horas de experimentación para las partículas compuestas por sílica + 5% Magnetita + EDTA.

Al igual que en los casos anteriores, si consideramos únicamente los valores en los que las partículas adsorben más de un 98% del níquel total, teniendo en cuenta el caudal del efluente y la cantidad de material magnético utilizado en el experimento, el composite sílica + 5% Magnetita tiene una capacidad de adsorción de níquel de 2260 microgramos por gramo de material magnético y la partícula formada por sílica + 5% Magnetita + EDTA, de 3320 microgramos por gramo de material magnético en las condiciones de operación probadas. Por tanto, el hecho de añadir el EDTA mejora en un 47% los resultados de adsorción.

ES 2 351 751 B2

Adsorción de sílica + 5% Magnetita + EDTA para Cs⁺ y para una mezcla de Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺

En la figura 8 se comparan los resultados obtenidos del estudio de capacidad de adsorción de cesio para sílica + 5% Magnetita + EDTA en las mismas condiciones que los casos anteriores, comparados con los resultados obtenidos con la partícula sílica + 5% Magnetita + dicitohexano-18-corona-6.

Considerando que en el caso de sílica + 5% Magnetita + dicitohexano-18-corona-6 se utilizaron 25 gramos de material magnético, mientras que para el caso de sílica + 5% Magnetita + EDTA se utilizaron 50 gramos de material magnético, las capacidades de adsorción de cesio fueron 3950 microgramos por gramo de material magnético y 3200 microgramos por gramo de material magnético, respectivamente.

Estos resultado indican que la partícula sílica + 5% Magnetita + EDTA presenta buenas propiedades de adsorción para el Co²⁺, Ni²⁺ y Cs⁺ y también para el Sr²⁺ (como veremos en el siguiente apartado), mientras que la partícula sílica + 5% Magnetita + dicitohexano-18-corona-6 presenta buenas propiedades de adsorción para el Cs⁺, Sr²⁺ y Ni²⁺, pero no para el Co²⁺.

Por último se estudió la capacidad de adsorción de una mezcla de 500 ppb de Cs⁺, 500 ppb de Sr²⁺, 500 ppb Co²⁺ y 500 ppb de Ni²⁺ utilizando sílica + 5% Magnetita + EDTA a baja temperatura y a temperatura ambiente. Los resultados en microgramos de catión adsorbido por gramo de adsorbente (material magnético), para cada uno de los cationes de la mezcla se presentan en la tabla 9, así como los porcentajes de disminución de adsorción para cada uno de los cationes en función de la temperatura.

TABLA 9

Capacidad de adsorción de sílica + 5% Magnetita + EDTA para Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺ a diferentes temperaturas, y % de disminución con la temperatura

	Capacidad de adsorción (µg / g ads)		
	T: 2 y 5°C	T: 25°C	% disminución
Cesio	960	688	28 %
Estroncio	1140	814	29 %
Cobalto	646	555	14 %
Níquel	592	525	11 %
TOTAL	3338	2582	

Estos resultados confirman que la partícula sílica + 5% Magnetita+ EDTA presenta buenas capacidades de adsorción para todos los cationes y en este caso el efecto de la temperatura es menor, sobretodo para los cationes Ni²⁺ y Co²⁺. Por lo tanto, la composición del efluente a tratar es la que determina la composición final de las partículas a utilizar, así como las condiciones de operación.

Ejemplo 7

Estudio comparativo de los sistemas de adsorción en continuo y discontinuo

Se realizó un estudio de adsorción en un sistema en discontinuo utilizando las mismas condiciones que las del sistema en continuo descrito en el apartado anterior.

Se mezclaron 6 gramos de magnetita + dicitohexano-18-corona-6 y 500 mL de una disolución de cesio de 1000 ppb y se mantuvo en agitación durante 5 minutos.

En un sistema en discontinuo, el valor de adsorción de cesio fue de 250 ppb, mientras que en el experimento en continuo la media de adsorción para las 15 horas del experimento fue aproximadamente de 450 ppb. Estos resultados indican que un sistema de adsorción en continuo sería más efectivo que en discontinuo para la adsorción de cesio con magnetita + dicitohexano-18-corona-6.

ES 2 351 751 B2

Ejemplo 8

Regeneración y reutilización de las magmoleculas

5 Habiendo visto el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de todas las partículas probadas, se realizaron una serie de pruebas para estudiar la desorción del cesio de ellas, así como la regeneración de las partículas para poder adsorber iones metálicos de nuevo.

10 Este estudio se hizo con dos adsorbentes, la magnetita y la magnetita + dicitclohexano-18-corona-6.

3 g del material magnético de la presente invención, previamente sometidos a un proceso de adsorción de cesio, se mezclaron con 100 ml agua miliQ en un sistema a reflujo y con agitación. Paulatinamente se fue aumentando la temperatura del sistema y se sacó una muestra para medir la concentración de cesio en disolución. En ambos casos se observó que la recuperación del cesio presente en el material magnético de la presente invención aumentaba con la temperatura del sistema. En el caso de la magnetita parece que la regeneración es más rápida que en el caso de la magnetita+dicitclohexano-18-corona-6, probablemente debido a que la interacción del cesio sobre la magnetita es más débil que sobre la magnetita+dicitclohexano-18-corona-6.

20 Para comprobar si estas partículas mantenían la capacidad de adsorción después de haber sido sometidas a varios procesos de lavado, se utilizaron de nuevo con una disolución de cesio. En el caso de la magnetita + dicitclohexano-18-corona-6, la capacidad de adsorción respecto al valor inicial se mantuvo en un 95%, y en el caso de la magnetita sola, en un 91,5%.

25 Ejemplo 9

Estudio en planta semi-industrial con efluentes reales

Diseño de la planta semi industrial

30 La planta consta de los siguientes componentes:

- Depósito de entrada de 1 m³ de capacidad, con tapa superior.
- 35 - Sistema de refrigeración.
- Bomba de líquidos de pistón con caudal regulable, de 1 m³/h de caudal máximo.
- Reactor de PVC con placas porosas en la parte superior e inferior del reactor (placa del nº 4 en la parte superior y del nº 1 en la inferior).
- 40 - Depósito de salida de 0,5 m³ de capacidad, con tapa superior.
- Dispositivos de medida de temperatura y presión en diferentes puntos del sistema.
- 45 - Estructuras de soporte de los dos módulos de la planta.

50 La figura 9a es el diseño esquemático de una planta industrial y la 9b una fotografía de la planta semi-industrial utilizada en este ejemplo.

Las pruebas de adsorción a nivel de planta semi-industrial se realizaron con la partícula sílica + 5% Magnetita, utilizando partículas de diferente tamaño.

55 Así el reactor se llenó con partículas según la invención (sílica + 5% Magnetita + dicitclohexano-18-corona-6), de diferentes tamaños:

- Partículas finas (0,35-0,8 mm)
- 60 - Partículas más gruesas (0,8-1,2 mm)
- Partículas gruesas (1,2-2 mm)

65 *Experimentación a nivel de planta semi industrial con aguas reales*

Durante esta etapa del proyecto se trataron un total de cinco metros cúbicos, un metro cúbico de cinco tipos de efluentes diferentes.

ES 2 351 751 B2

Tratamiento efluente número 1

El efluente número 1 presentaba una actividad inicial de 109 Bq/l de Cesio-137. Se trató 1 m³ de efluente utilizando un caudal de 150 litros/hora. La radioactividad después del tratamiento fue inferior al límite de detección del equipo (1,38 Bq/l), hecho que indica que se adsorbió más de un 99% de la actividad. También se midió la radioactividad en el reactor y el resultado ha sido inferior a 1 µSv/h.

Tratamiento efluente número 2

El efluente numero 2 presentaba una actividad inicial de 78,6 Bq/l para el Cesio-137. Se trató 1 m³ de efluente utilizando un caudal de 150 litros/hora inicialmente y de 80 l/h posteriormente, La radioactividad después del tratamiento fue menor al límite de detección del equipo (1,38 Bq/l), hecho que indica que se ha adsorbido como mínimo más del 80% del material radioactivo. También se ha medido la radioactividad en el reactor y el resultado ha sido inferior a 1 µSv/h.

Tratamiento efluente número 3

El efluente numero 3 presentaba una actividad de 56,2 Bq/l para el Cesio-137. Se trató 1 m³ de efluente utilizando un caudal de 80 litros/hora. La radioactividad después del tratamiento es inferior al límite de detección, hecho que indica que se ha adsorbido como mínimo un 75%. También se midió la radioactividad en el reactor y el resultado fue inferior a 1 µSv/h.

Tratamiento efluente número 4

El efluente numero 4 presentaba una actividad de 2280 Bq/l para el Cesio-137. Se trató 1 m³ de efluente utilizando un caudal de 45 litros/hora. La radioactividad después del tratamiento fue inferior a 159 Bq/l, hecho que indica que se ha adsorbido un 93%. También se midió la radioactividad en el reactor y el resultado fue de 17 µSv/h.

Tratamiento efluente número 5

El efluente numero 5 presentaba una actividad de 46800 Bq/l para el Cesio-137. Se trató 1 m³ de efluente utilizando un caudal de 45 litros/hora. La radioactividad después del tratamiento fue inferior a 3540 Bq/l, hecho que indica que se adsorbió un 92%. También se midió la radioactividad en el reactor y el resultado fue de 220 µSv/h.

Las siguientes tablas resumen los resultados de adsorción

TABLA 10

Resultados de adsorción de Cs⁺ obtenidos para los cinco efluentes tratados

Efluente	[] inicial en Bq/l	m3 tratados	[] final en Bq/l	Caudal en l/h	% adsorción	γ reactor
1	109	1	< 1,38	150	>99	< 1 µSv/h.
2	78,6	1	< 1,38	150 - 80	>80	< 1 µSv/h
3	56,2	1	< 1,38	80	>75	< 1 µSv/h
4	2280	1	159	45	93	17 µSv/h
5	46800	1	3540	45	92	220 µSv/h

ES 2 351 751 B2

TABLA 11

Resultados de adsorción de Sr²⁺ obtenidos para los cinco efluentes tratados

Efluente	[] inicial en Bq/l	m ³ tratados	[] final en Bq/l	Caudal en l/h	% adsorción	γ reactor
3	24	1	<1.38	80	>57	< 1 μSv/h
4	400	1	80	45	80	17 μSv/h
5	4500	1	350	45	92	220 μSv/h

Los resultados obtenidos para el cesio mostraron adsorciones superiores al 75% en todos los casos y mayoritariamente superiores al 90% para los efluentes con una elevada radiactividad. Para los efluentes de baja radiactividad el porcentaje de adsorción no es significativo debido a los límites de detección. No obstante creemos que la adsorción real puede ser total.

Paralelamente a las medidas de actividad de Cs⁺ y Sr²⁺ se realizaron unas analíticas completas de los efluentes acuosos antes y después, del proceso de adsorción. A continuación se presenta una tabla con las concentraciones obtenidas para diferentes elementos presentes en el agua antes y después del proceso de adsorción. En esta tabla solamente se han tenido en cuenta los elementos que presentaban concentraciones por encima del límite de detección.

TABLA 12

Composición del efluente antes y después del proceso de adsorción

Actividad	109	< 1,38	78,6	8,3	56,2	10,38	2280	159	46800	3540
Ca (ppm)	61	39	3,2	3,2	7,0	5,0	24	18	0,51	5,8
Mg (ppm)	15	11	0,61	0,83	0,76	1,0	16	8,5	0,11	3,9
Sr (ppm)	0,77	0,42	<0,03	0,03	0,07	0,05	0,44	0,22	<0,03	0,11
Cs (ppm)	0,02	0,02	< 0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,04	0,04	0,11
K (ppm)	25	17	1,1	4,2	4,4	4,0	78	63	45	230
Li (ppm)	0,07	0,06	0,01	<0,01	< 0,01	<0,01	0,07	0,06	0,01	0,07
Na (ppm)	60	60	39	40	41	44	205	198	25	17

Los resultados obtenidos indican que no se observan cambios significativos en la composición de los efluentes antes y después del tratamiento, por lo tanto, las partículas son selectivas hacia la adsorción de elementos radioactivos y, en algunos casos (ver efluente 5), pueden llegar incluso a desorber cationes no radioactivos de ellas.

Este hecho confirma la existencia de la interacción adsorbente magnético-núcleo radioactivo debido al spin que presentan los núcleos radioactivos.

ES 2 351 751 B2

REIVINDICACIONES

1. Partícula con propiedades magnéticas que comprende:

- i. un composite que comprende un soporte de material mesoporoso y nanopartículas ferromagnéticas dispersas sobre dicho soporte.
- ii. un agente quelante que recubre dicho composite.

2. Partícula según la reivindicación 1 donde dicho soporte mesoporoso comprende dióxido de silicio seleccionado de entre silicio de origen pirogénico, sílice mesoporoso y/o mezclas de ambos.

3. Partícula según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las nanopartículas ferromagnéticas son de magnetita.

4. Partícula según la reivindicación 1, 2 o 3 donde el agente quelante se selecciona de entre: derivados del etileno, éteres corona y/o mezclas de los mismos.

5. Partícula según la reivindicación 4 donde el agente quelante se selecciona de entre: el ácido etilen diamino tetraacético y el 18-corona-6 dicitclohexano.

6. Material que comprende al menos una partícula según alguna de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Material según la reivindicación 6 donde dichas partículas tienen un diámetro medio de entre 0,35-2 mm.

8. Procedimiento para la fabricación de una partícula según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las etapas de:

- i) Síntesis de un composite mediante la soportación de nanopartículas ferromagnéticas generadas *in situ*, a una suspensión de material mesoporoso,
- ii) Secado del material obtenido en i) y,
- iii) Recubrimiento del composite secado en ii) con un agente quelante.

9. Método para la descontaminación de un residuo radioactivo líquido mediante el tratamiento del residuo con un material según la reivindicación 7.

10. Sistema para el tratamiento de un efluente industrial que comprende al menos un reactor **caracterizado** porque comprende un material según la reivindicación 7.

11. Sistema según la reivindicación 10 que además comprende al menos:

- a) un tanque refrigerador,
- b) un sistema de bombeo,
- c) un sistema de válvulas,
- d) un sistema de canalización de caudal y
- e) un sistema de filtros.

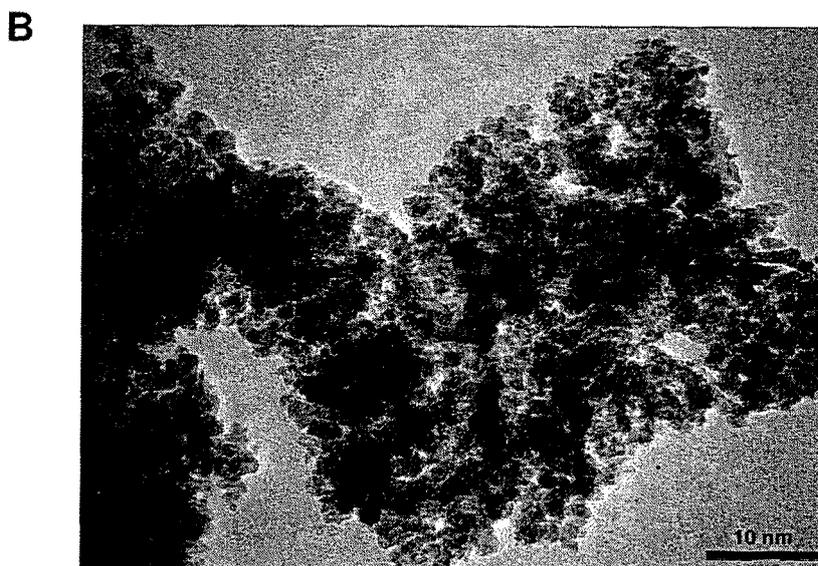
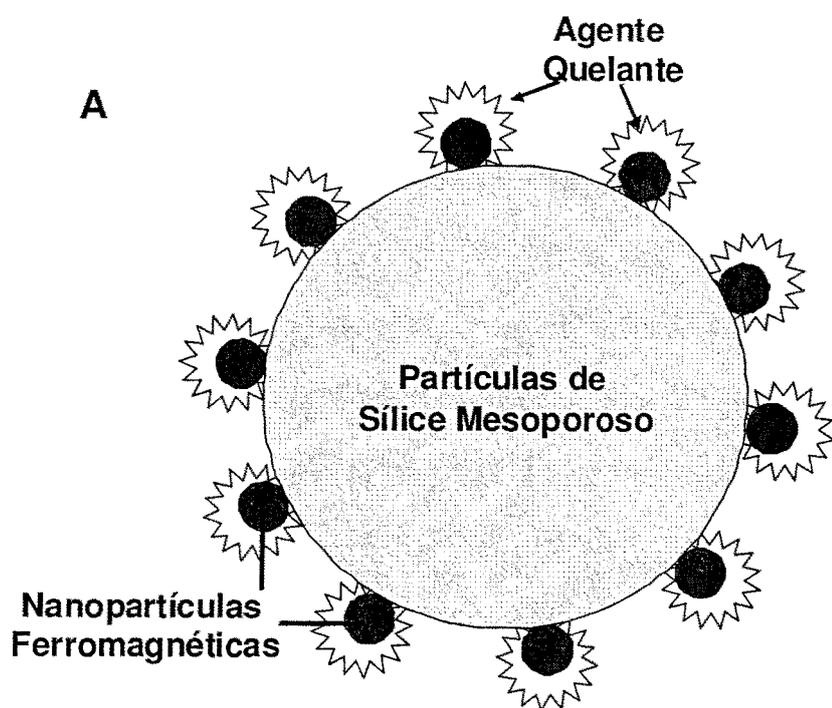


Figura 1

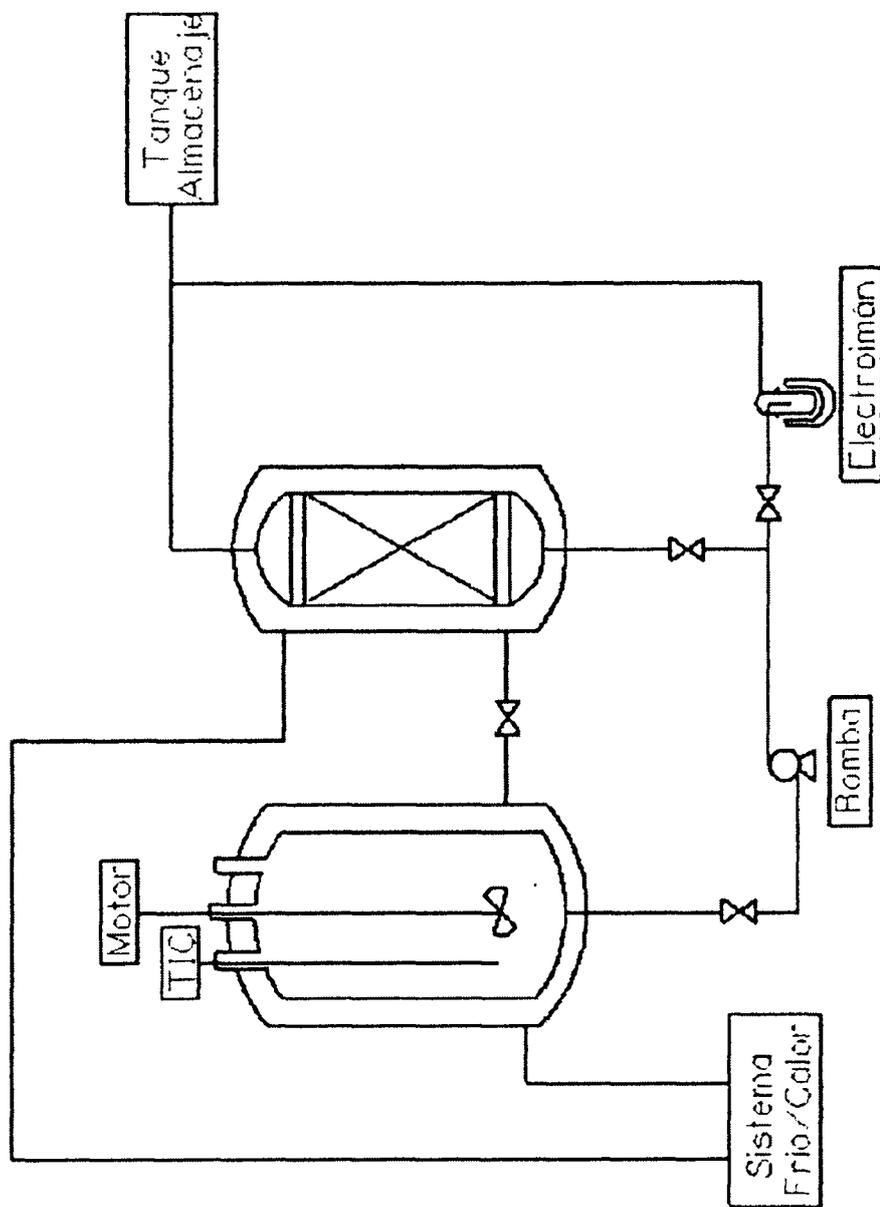


Figura 2

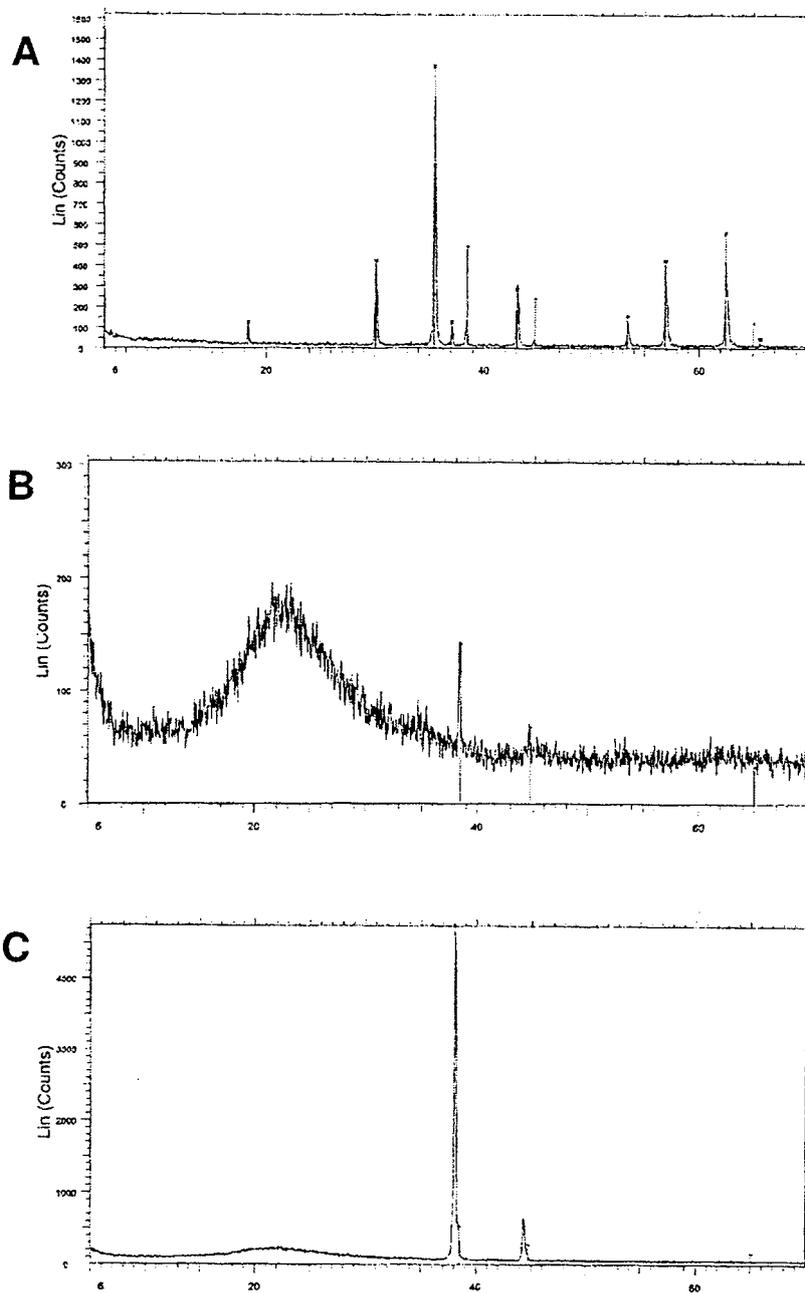
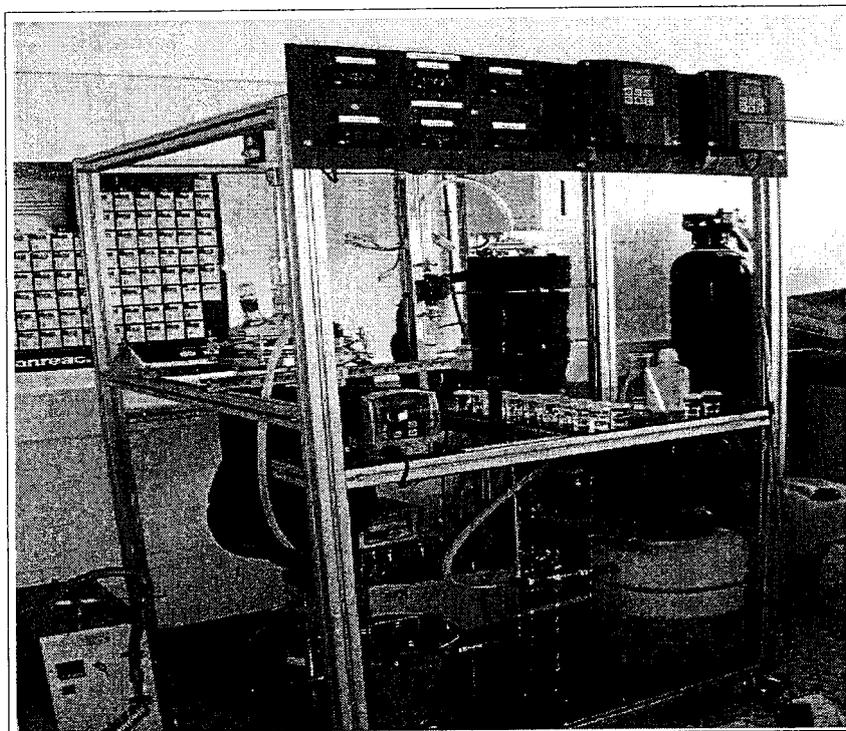
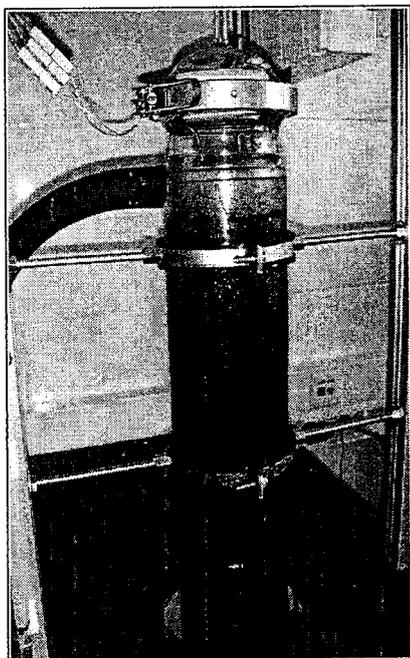


Figura 3

A



B



C



Figura 4

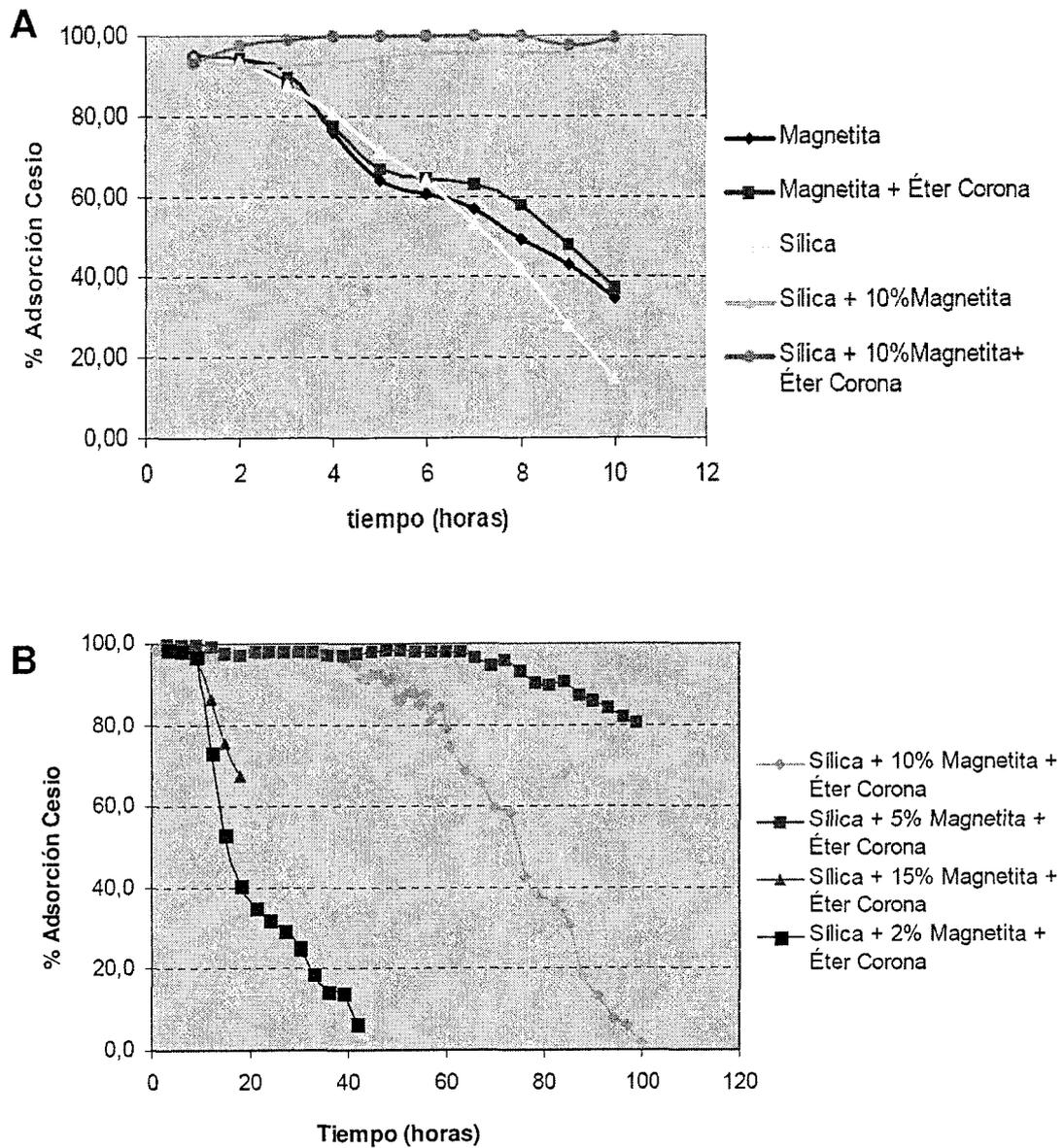


Figura 5

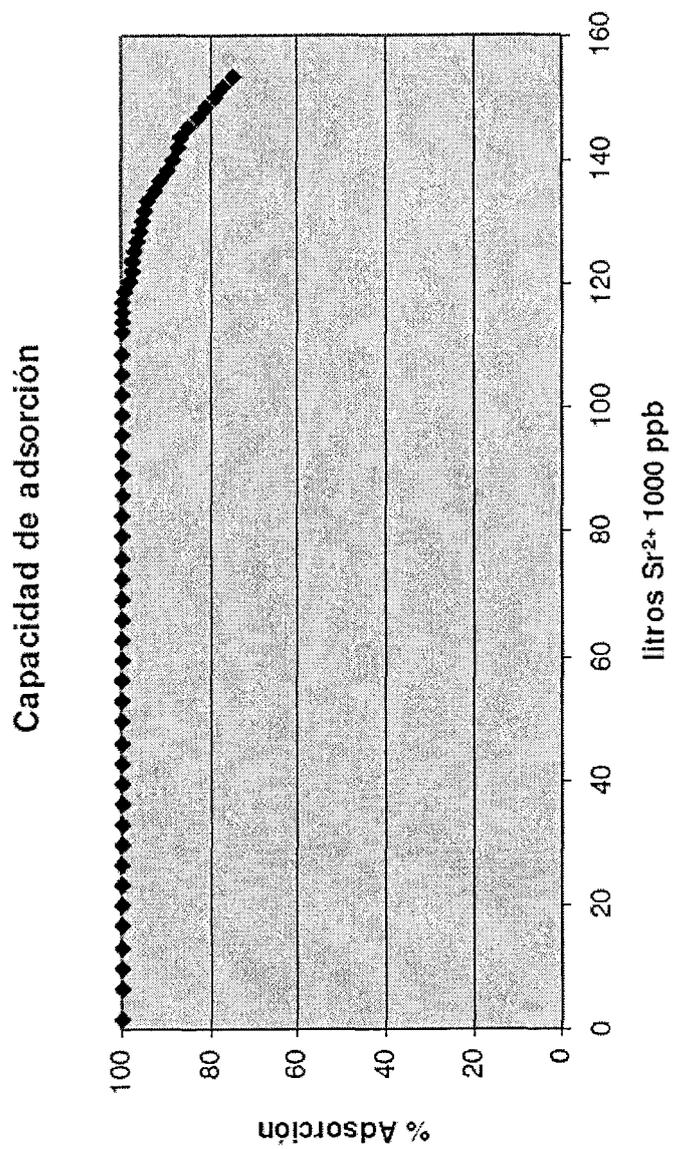


Figura 6

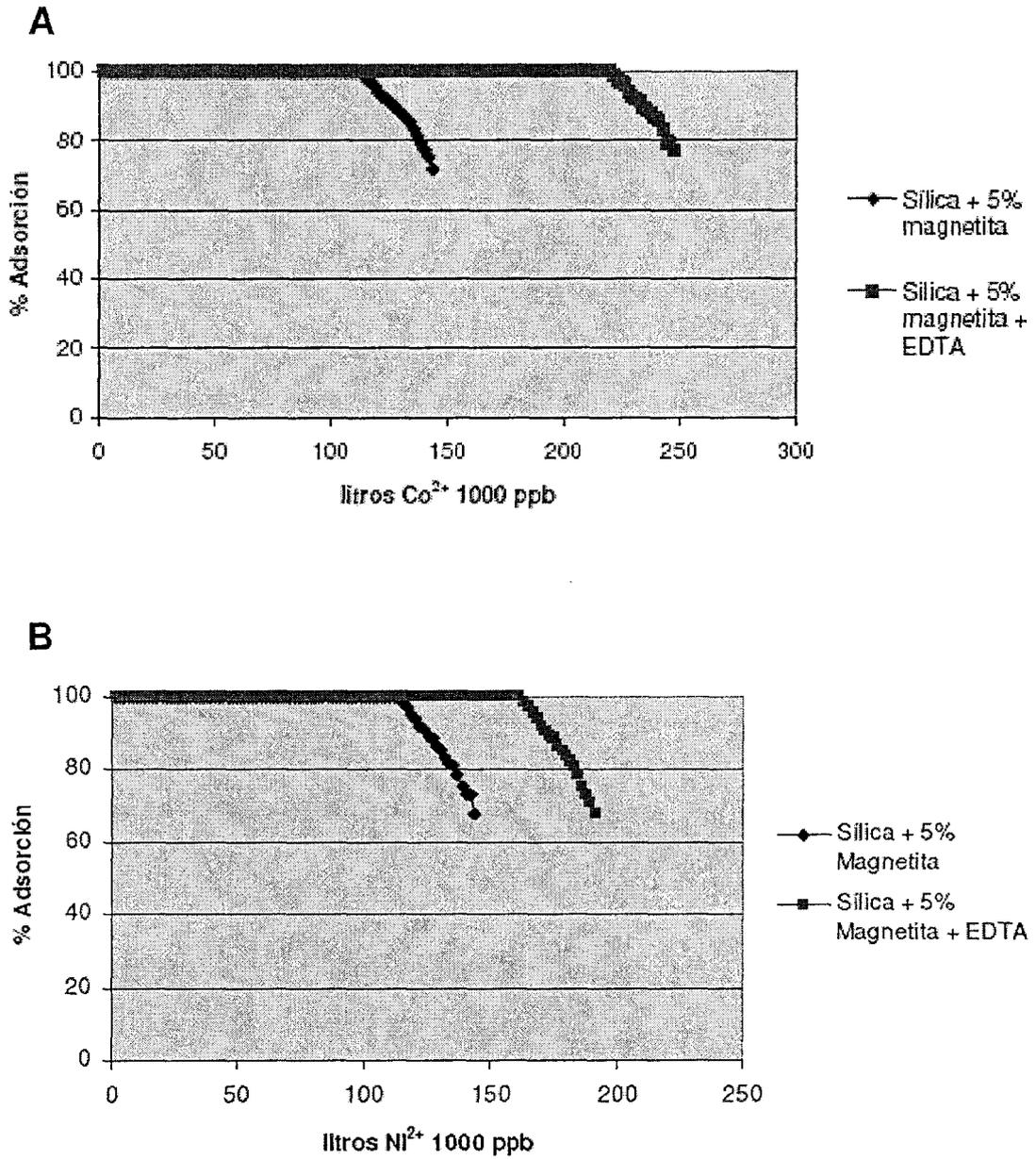


Figura 7

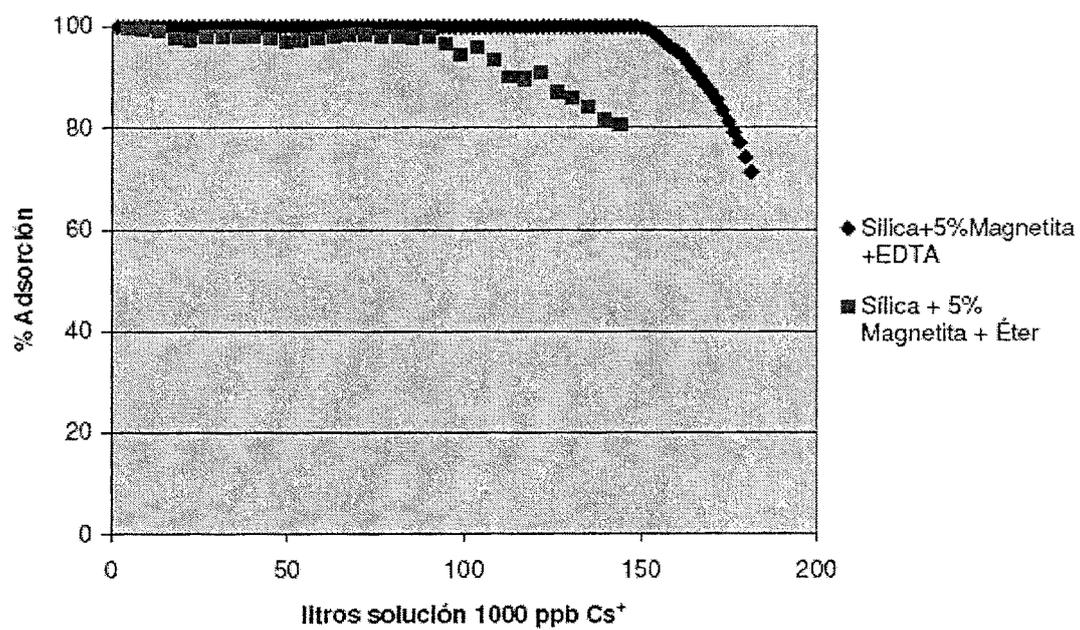


Figura 8

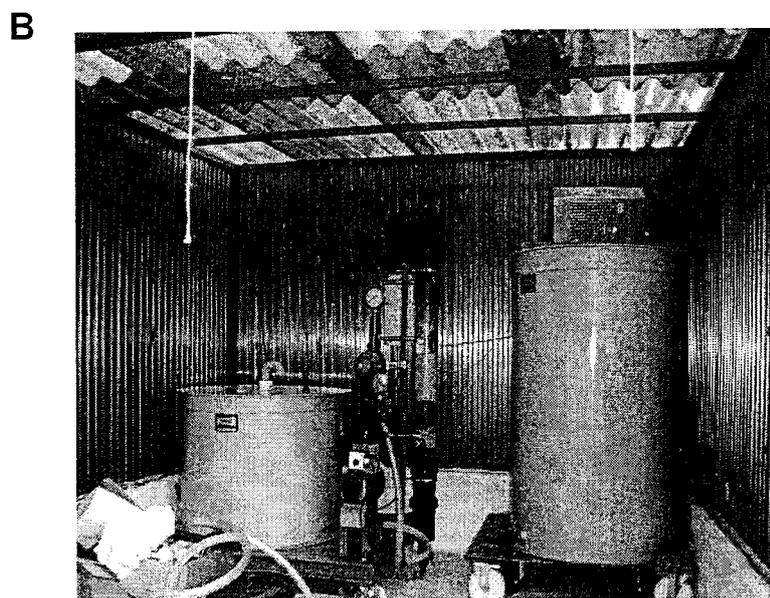
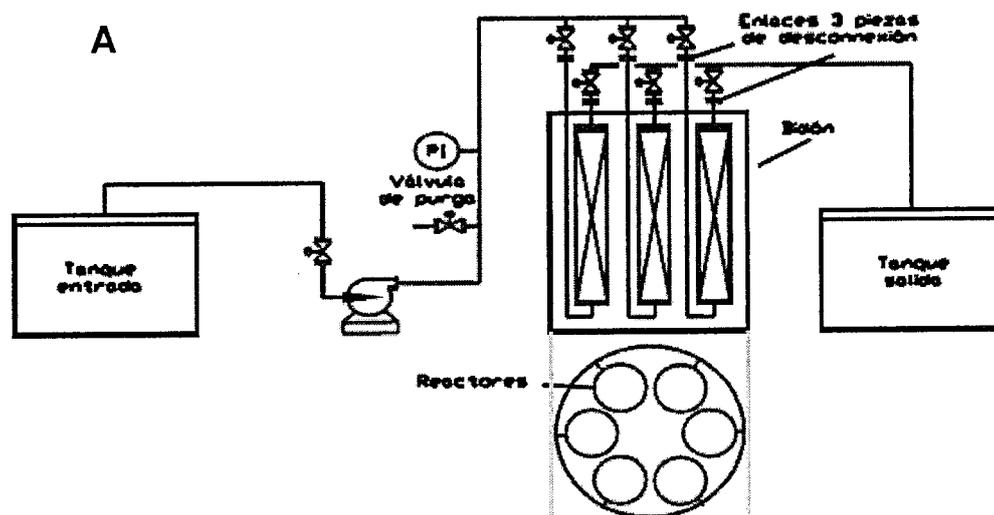


Figura 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200900952

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.04.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DU, Y., et al., Ordered mesoporous silica materials (SBA-15) with good heat-resistant magnetism, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, Vol. 320, págs.1932-1936. Resumen; apartados "1.Introduction" y "2.Experimental section".	1-11
A	WANG, P., et al., Electrochemical synthesis of magnetic nanoparticles within mesoporous silica microspheres, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, Vol. 294, págs. 287-291. Resumen; apartados "1.Introduction" y "2.Experimental".	1-11
A	LI, J., et al., Asymmetric transfer hydrogenation using recoverable ruthenium catalyst immobilized magnetic mesoporous silica, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, Vol. 298, págs. 31-35. Resumen; apartados "1.Introduction" y "2.Experimental".	1-11
A	RUIZ-HERNANDEZ, E., Mesoporous magnetic microspheres for drug targeting, Solid State Sciences, 2008, Vol.10, págs 421-426. Resumen; apartados "1.Introduction" y "2.Experimental".	1-11
A	WO 9521011 A1 (BRADBURY, D., et al.) 10.08.1995, resumen.	1-11
A	WO 2004101158 A2 (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.) 25.11.2004, resumen.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
25.01.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/48 (01.01.2006)

G21F9/12 (01.01.2006)

B03C1/01 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F, G21F, B03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.01.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DU, Y., et al., Ordered mesoporous silica materials (SBA-15) with good heat-resistant magnetism, <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> , 2008, Vol. 320, págs. 1932-1936.	
D02	WANG, P., et al., Electrochemical synthesis of magnetic nanoparticles within mesoporous silica microspheres, <i>Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects</i> , 2007, Vol. 294, págs. 287-291.	
D03	LI, J., et al., Asymmetric transfer hydrogenation using recoverable ruthenium catalyst immobilized magnetic mesoporous silica, <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i> , 2009, Vol. 298, págs. 31-35.	
D04	RUIZ-HERNANDEZ, E., Mesoporous magnetic microspheres for drug targeting, <i>Solid State Sciences</i> , 2008, Vol. 10, págs 421-426.	
D05	WO 9521011 A1 (BRADBURY, D., et al.)	10.08.1995
D06	WO 2004101158 A2 (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC.)	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una partícula con propiedades magnéticas.

El documento D01 divulga materiales de sílice mesoporosa con nanopartículas magnéticas, útiles en procesos de separación en fase líquida.

El documento D02 divulga nanopartículas magnéticas sintetizadas en las cavidades de microesferas de sílice mesoporosa.

El documento D03 divulga nanopartículas magnéticas injertadas en una espuma mesocelular sílicea para la preparación de un catalizador.

El documento D04 divulga micropartículas de sílice mesoporosa magnética.

El documento D05 divulga partículas magnéticas que comprenden un núcleo magnético, recubierto con fibras de celulosa que en algunos casos pueden llevar agentes quelantes.

El documento D06 divulga partículas magnéticas formadas por núcleos magnéticos, embebidos en moléculas de ferritina y en algunos casos funcionalizados con un agente quelante.

Ninguno de los documentos citados divulga una partícula con propiedades magnéticas que comprende un composite formado por un soporte de material mesoporoso y nanopartículas ferromagnéticas dispersas sobre dicho soporte, y además un agente quelante que recubre dicho composite.

Además, no sería obvio para el experto en la materia, llegar a dicha partícula a partir de la información divulgada en los documentos citados.

Por lo tanto, el objeto de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 11 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).