

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 452**

51 Int. Cl.:

G21C 19/46 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

C01G 39/00 (2006.01)

C01G 45/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2008 E 08799373 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2198431**

54 Título: **Purificación de metales**

30 Prioridad:

10.09.2007 GB 0717612

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

10.04.2013

73 Titular/es:

**MALLINCKRODT LLC (100.0%)
675 MCDONNELL BOULEVARD
HAZELWOOD, MO 63042, US**

72 Inventor/es:

BARBOSA, LUIS A.M.M.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 400 452 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

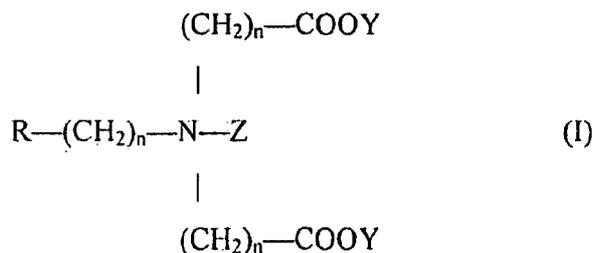
Purificación de metales

- 5 La presente invención se refiere a la purificación de metales. En particular, aunque no exclusivamente, se refiere a una composición y a un procedimiento para la separación de especies metálicas polivalentes particulares de una o más impurezas unidas a ellas.
- 10 La separación del isótopo Mo-99 de una solución acuosa que contiene una mezcla de productos de fisión nuclear se puede utilizar para ilustrar los antecedentes de la presente invención. El Mo-99 es uno de los isótopos generados como resultado de los procesos de fisión nuclear con uranio. De todos los productos de fisión generados, el Mo-99 tiene un interés particular, puesto que un producto de la posterior desintegración radiactiva del Mo-99 es el ^{99m}Tc , que se usa en medicina, por ejemplo, para el diagnóstico de fallo orgánico y también para el tratamiento de tumores.
- 15 No obstante, cuando se trata con la separación de una mezcla de productos de fisión que contiene Mo-99, es importante que todas las etapas del proceso se lleven a cabo tan rápida y eficazmente como sea posible puesto que el isótopo Mo-99 se desintegra rápidamente. El Mo-99 se desintegra en ^{99m}Tc con una semi-vida de tan solo 66 horas. Además, las características de desintegración física del Mo-99 son tales que solo el 88,6% de los átomos de Mo-99 que se desintegran forman ^{99m}Tc . Esto significa que solo se conserva el 78% de la actividad después de 24 horas; se conserva el 60% después de 48 horas, etc. Por tanto, el rendimiento del Mo-99 obtenido depende de la velocidad del proceso de separación así como de su eficacia, puesto que cuanto más tiempo lleve el proceso, habrá menos Mo-99 que se pueda recuperar. Debido a esto, cualquier mejora en el proceso, aunque sea aparentemente pequeña, que se pueda incorporar fácilmente al proceso de separación existente o que pueda sustituir las etapas del proceso existente es por tanto de gran interés comercial.
- 25 El proceso utilizado actualmente para la separación de Mo-99 de otros productos de fisión se describe en el documento US 5.508.010 y por Sameh (Production of Fission Mo-99 from LEU Uranium Silicide Target Materials, Invited Papers on 2000 Symposium on Isotope and Radiation Applications, 18-20 de Mayo de 2000, Institute of Nuclear Energy Research, Taiwán). Supone la puesta en contacto en disolución acuosa de la mezcla que contiene el Mo-99 y los otros productos de fisión con un lecho relleno de dióxido de manganeso (MnO_2). El Mo-99 (en forma de $[\text{MnO}_2]^{2+}$) es retenido por el lecho de MnO_2 mediante un proceso de adsorción, junto con parte de los demás productos de fisión, mientras que el resto de los productos de fisión no deseados, junto con todas las especies aniónicas, se eliminan junto con la solución acuosa.
- 30 El MnO_2 utilizado en el lecho relleno en el documento US 5.508.010 tiene un tamaño de partículas de 0,2-0,5 mm del que, mediante sedimentación en líquido, se han eliminado previamente todas las partículas más finas. Esto se debe a que partículas de un tamaño inferior a 0,2 mm se dice que se pueden arrastrar de la columna junto con los productos de fisión no deseados, mientras se llevan parte del Mo-99 diana. La pérdida del Mo-99 unido a las partículas pequeñas de MnO_2 reduce el rendimiento final del Mo-99.
- 35 La mezcla de los productos de fisión que contienen el Mo-99 se añaden al lecho relleno de MnO_2 en una solución de ácido nítrico 3 M, o de nitrato sódico 2 M y de ácido nítrico 1 M. Después de que la mezcla se haya añadido completamente, la columna se lava con más ácido nítrico y agua.
- 40 El lecho relleno de MnO_2 que contiene el Mo-99 adsorbido se disuelve en una solución de ácido sulfúrico 2 M que contiene iones SCN^- , SO_3^{2-} y I^- . A continuación la solución resultante se pasa a través de una columna Chelex® 100 (Bio-Rad Laboratories, Hercules, California, EE.UU.) (que es una columna de intercambio iónico formadora de quelatos basada en un copolímero de estireno-divinilbenceno que tiene grupos iminodiacetato) que ha sido pre-acondicionada con una solución de ácido sulfúrico que contienen los mismos iones. A continuación, la columna cargada se lava secuencialmente con ácido sulfúrico 2 M que contiene rodanida (es decir, tiocianato) e iones sulfito, y a continuación con agua. En estas condiciones, se forma un complejo de molibdeno, $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Este complejo se une selectivamente a la columna Chelex, retirándolo de la solución de componentes no deseados, y ayudando a retirar la mayoría del resto de impurezas en el Mo-99. La separación final del Mo-99 (es decir, efectuar su retirada de la columna Chelex) se lleva a cabo con una solución de sosa cáustica 1 M calentada a 50°C. Esta etapa de basificación final cambia la carga de la columna Chelex de positiva a negativa, convirtiéndola así en una columna de intercambio catiónico en lugar de intercambio aniónico. De esta forma, los aniones que contienen Mo se eluyen en forma de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, la forma normal del Mo en soluciones básicas. Se puede emplear un enfoque de separación/purificación similar para otros iones metálicos polivalentes, particularmente para iones metálicos de transición, que presentan la capacidad de formar complejos aniónicos en solución ácida.
- 45 Cabe destacar que la columna Chelex no debe entrar en contacto con nitratos, de ahí la necesidad de que el lecho relleno de MnO_2 , que contiene el Mo-99, se deba lavar de ácido nítrico antes de su disolución en la solución de ácido sulfúrico.
- 50 Como se ha mencionado anteriormente, cualquier mejora en el diseño del proceso que produzca una mayor eficacia en términos de velocidad de separación o rendimiento tiene un importante interés comercial.
- 55
- 60
- 65

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición sólida que comprende:

- MnO₂; y
- un compuesto representado mediante la fórmula general (1)

5



en la que:

- 10 R es un polímero;
- cada Y es independientemente un átomo de hidrógeno o no está presente (es decir, tal que Y representa una carga negativa);
- Z es un átomo de hidrógeno o no está presente;
- 15 cada n es independientemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

en el que el MnO₂ está unido al compuesto con la fórmula (I) de manera que recubre su superficie.

La composición de la invención permite que eluatos ricos en nitratos (del ácido nítrico) procedentes de generadores de Mo-99, u otros procesos de producción de isótopos, se carguen directamente en un recipiente que contiene la composición. El recubrimiento con MnO₂ protege eficazmente al compuesto con la fórmula I de los nitratos. De esta forma el Mo-99, u otro metal deseado, se puede adsorber sobre el MnO₂ y la solución de nitratos se puede arrastrar mediante lavado. La posterior exposición del compuesto con la fórmula I (como se describe con mayor detalle a continuación) permite la purificación adicional del Mo-99, u otro metal deseado, en el mismo recipiente. La capacidad para llevar a cabo la separación/purificación en "un paso/un recipiente" produce mejoras en la eficacia y/o rendimiento para todos los iones metálicos polivalentes que se pueden someter a separación utilizando el enfoque de MnO₂/Chelex, independientemente de si el material de partida que contiene el metal deseado es rico en nitratos o no.

En ciertas realizaciones de la invención, el recubrimiento de los compuestos con la fórmula I con MnO₂ es sustancialmente completo. En una realización, al menos el 50% de la superficie de los compuestos con la fórmula I está recubierta con MnO₂. En otras realizaciones al menos el 60%; al menos el 75%; o al menos el 90% de la superficie de los compuestos con la fórmula I está recubierta con MnO₂.

A pesar de que R puede ser un homopolímero, en una realización, es un copolímero. Ejemplos de polímeros para su utilización en composiciones de la invención incluyen, pero no están limitados a, polímeros hidrófobos que en algunos casos contienen grupos aromáticos (como grupos fenilo) en su estructura. Entre los monómeros incluidos que pueden formar el homopolímero o parte del copolímero R están el estireno, divinilbenceno, y sus derivados. En ciertas realizaciones, R es un copolímero de estireno y divinilbenceno. En una realización, R es un poliestireno reticulado, que se puede formar con la adición de una cantidad (por ejemplo, 0,5-25%) de un agente de reticulación, tal como divinilbenceno, a estireno durante la polimerización.

A pesar de que el valor variable de n puede representar independientemente en cada caso cualquier número entero comprendido entre 1 y 6, n puede ser el mismo número entero (1, 2, 3, 4, 5 o 6) en cada caso. En una realización, n es 1 en cada caso.

45

Los grupos COOY en el compuesto con la fórmula (I) son importantes en la quelación de los iones metálicos polivalentes, tal como Mo-99. En una realización, los compuestos con la fórmula (I) son copolímeros de estireno-divinilbenceno que portan grupos iminodiacetato. Los copolímeros de estireno-divinilbenceno que portan grupos iminodiacetato disponibles comercialmente incluyen copolímeros de Chelex fabricados por Bio-Rad Laboratories, Hercules, California, EE.UU. En una realización, los copolímeros se seleccionan entre Chelex® 100 o Chelex® 20. En otra realización, el copolímero comprende Chelex® 100. Dichos compuestos presentan niveles de selectividad para iones metálicos divalentes sobre iones metálicos monovalentes de 5000 a 1 aproximadamente, y los niveles de selectividad permanecen elevados incluso en soluciones salinas muy concentradas.

55 Las resinas quelantes como Chelex® 100 o Chelex® 20 están disponibles como resina Analytical Grade Chelex 100, resina Biotechnology Grade Chelex 100, y resina Technical Grade Chelex 20. La resina Biotechnology Grade Chelex 100 es una resina de calidad analítica con un contenido certificado de menos de 100 microorganismos por gramo de

resina. La resina Technical Grade Chelex 20 es una resina de trama gruesa. En principio ambas resinas Chelex 20 y Chelex 100 se pueden utilizar en las composiciones de la invención. No obstante, la Chelex 20 tiene un menor grado de purificación y tiene un mayor tamaño de partícula (calibre 20-50, es decir, 0,85-0,3 mm aproximadamente). En algunas realizaciones, es potencialmente más ventajoso utilizar Chelex 100 de un tamaño de partícula del calibre

5 100-200 (0,15-0,075 mm aproximadamente) o calibre 200-400 (0,075-0,037 mm aproximadamente) en composiciones de la presente invención.

Las resinas Chelex se clasifican dentro de las resinas de intercambio catiónico ligeramente ácidas debido a la presencia de los grupos ácido carboxílico, pero difieren de las resinas de intercambio ordinarias debido a su alta selectividad para iones metálicos y una fuerza de enlace mucho mayor. La estructura de la resina Chelex varía con el pH. Por ejemplo, a un pH de 2 aproximadamente, $Y = H$ y $Z = H$ (es decir, el átomo de nitrógeno está cargado positivamente). A pH ligeramente menos ácidos, como 4, uno de los COOY de los grupos de iminodiacetato se desprotona para formar una estructura bipolar. A pH neutro, los dos COOY de los grupos de iminodiacetato se desprotonan, y a un pH básico, el átomo de nitrógeno también se desprotona.

La composición de la invención puede actuar tanto como intercambiadora de cationes (cuando está presente el MnO_2 y también con la posterior retirada del MnO_2 y una vez incrementado el pH (debido a los grupos COO del compuesto con la fórmula (I) así formado)) como intercambiadora de aniones (debido al compuesto con la fórmula (I)), después de la disolución del MnO_2 en un medio ácido. Por tanto también se puede utilizar en otras aplicaciones en las que las especies metálicas deseadas se pueden desplazar de especies catiónicas a especies aniónicas en medio ácido. La composición de la invención se puede utilizar para unir cualquier especie catiónica en disolución. No obstante, tiene la ventaja adicional de ser capaz de separar diferentes cationes tras la transformación química de una de las especies catiónicas en medio ácido (es decir, una alteración en la complejación o en el estado de oxidación) debido a que las especies transformadas pueden ser capturadas entonces por una intercambiadora de aniones (es decir, el compuesto con la fórmula I, tal como Chelex, que permanece). Además, los compuestos con la fórmula I, tal como Chelex, son capaces de funcionar como intercambiadores de cationes por sí mismos en medio básico. Esto permite la liberación de las especies aniónicas transformadas con la adición de una base.

A pesar de que el MnO_2 existe con una estructura reticular, el MnO_2 tiene grupos OH en su superficie, los átomos de oxígeno "libres" en la superficie que solo están unidos a un átomo de manganeso terminado por protones. El compuesto con la fórmula (I) es capaz de unirse al MnO_2 debido a la presencia de estos grupos OH en la superficie. La manera en que éstos se producen depende del proceso sintético preciso adoptado para preparar la composición. No obstante, puesto que el compuesto con la fórmula I se puede unir a cationes o aniones dependiendo del pH del medio que le rodea, el proceso sintético puede ser relativamente flexible.

En una realización, la composición de la presente invención está en forma particulada.

La composición de la invención está destinada para su uso en la separación de iones metálicos polivalentes de las impurezas unidas a ellos, tales como la separación de Mo-99 de otros productos de fisión, en lugar de las partículas de MnO_2 puro que se utilizan en la columna (es decir, el lecho relleno) para la adsorción de Mo-99 como en el documento US 5.508.010. En una realización, la composición de la invención se presenta en una columna que tiene una o más entradas o salidas que se pueden cerrar.

La composición de la invención tiene la ventaja de que permite recoger, en "un recipiente y de una vez", sustancialmente todos los iones metálicos polivalentes deseados, como Mo-99, retenidos por el MnO_2 después de la disolución de este último. Esto mejora el tiempo de procesamiento (que, en el caso de la separación de isótopos radiactivos, incrementa a su vez el rendimiento final de los productos de fisión deseados) y reduce las pérdidas en el proceso debido a la transferencia de materiales de un medio de separación a otro.

En otro aspecto de la invención también se proporciona un procedimiento de separación de especies metálicas polivalentes deseadas de una o más impurezas unidas a ellas, el procedimiento que comprende:

- (i) la puesta en contacto de las especies metálicas polivalentes deseadas y las impurezas unidas a ellas con una composición de la invención como se ha descrito anteriormente y permitir que las especies metálicas polivalentes deseadas se unan a la composición;
- (ii) la disolución del MnO_2 y de las especies metálicas polivalentes deseadas unidas a él para formar una solución; y
- (iii) la puesta en contacto de la solución con un agente de complejación y permitir que la solución entre en contacto con el compuesto de la fórmula I expuesto como resultado de la etapa de disolución (ii).

En la etapa (ii), el MnO_2 (y las especies metálicas polivalentes deseadas unidas) se disuelven preferentemente en ácido sulfúrico, tal como ácido sulfúrico 2 M.

La especie metálica polivalente deseada es cualquier especie que presente la capacidad de formar selectivamente complejos aniónicos con ligandos aniónicos en solución ácida. Las especies metálicas polivalentes deseadas pueden ser radiactivas o no radiactivas. Dichas especies incluyen especies de Mn, Co, Ni y Pt (que forman especies

de $[M^{II}(\text{SCN})_4]^{2-}$ tras su reducción y el tratamiento con iones de SCN), Fe, Co y Mo (que forman especies de $[M^{III}(\text{SCN})_6]^{3-}$ tras su reducción y el tratamiento con iones de SCN, o en el caso del Co, tras el tratamiento con iones de SCN sin la etapa de reducción), Sn y Pb (que forman especies de $[M^{IV}(\text{SCN})_6]^{2-}$ tras el tratamiento con iones de SCN), especies de Fe (que forma especies de $[M^{II}(\text{SCN})_6]^{4-}$ tras su reducción y el tratamiento con iones de SCN). En una posible aplicación de la composición de la invención, se puede utilizar como parte del análisis de soluciones que contienen Pb.

En una realización, la especie metálica polivalente deseada es un metal de transición, tal como Mn, Co, Ni, Pt, Fe o Mo. La especie metálica polivalente deseada es, en ciertas realizaciones, un isótopo radiactivo. En una realización ejemplar, la especie metálica polivalente deseada es un isótopo de Mo. En realizaciones particulares, la especie metálica polivalente deseada es Mo-99, y las impurezas unidas a él incluyen otros productos de fisión, por ejemplo, procedentes de un eluido generador.

El agente de complejación utilizado en la etapa (iii) puede ser cualquier ligando mono o multidentado adecuado. En ciertas realizaciones, el agente de complejación comprende un ligando monodentado, como iones de rodanida (es decir, tiocianato). El complejo de Mo-99 con rodanida tiene color, proporcionando así una prueba consistente para identificar, al menos cualitativamente, la presencia de Mo-99.

El procedimiento de la presente invención puede incluir, en ciertas realizaciones, la adición de un agente reductor en la etapa (iii). El Mo, Mn, Pt, Co, Fe y Ni se pueden purificar a través de la complejación con iones de SCN cuando se reducen a los estados de oxidación +2 (Mn, Co, Ni, Fe y Pt) o +3 (Mo y Fe). No obstante, la complejación puede tener lugar sin que se produzca la etapa de reducción en el caso de complejos de Co^{III} , Pb^{IV} y Sn^{IV} . Por consiguiente, puede ser conveniente reducir el estado de oxidación de las especies metálicas deseadas como parte de la etapa (iii). El agente reductor en la etapa (iii) se puede seleccionar del grupo que consiste en iones yoduro, iones sulfito, aluminio metálico, y sus combinaciones. En particular, se puede utilizar una combinación de iones yoduro y sulfito.

Sino es necesario un agente reductor como parte de la etapa (iii), las especies metálicas polivalentes deseadas se pueden purificar mediante el procedimiento de la invención con un estado de oxidación superior adecuado para la formación del complejo.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en una o más columnas rellenas con la composición de la invención. El procedimiento también puede emplear una o más columnas rellenas con el compuesto de la fórmula I para unir las especies metálicas polivalentes deseadas complejadas, tal como Mo-99, después de las etapas (i)-(iii). Esta disposición puede incrementar la capacidad global del procedimiento e incrementar la eficacia global de la recuperación de las especies metálicas polivalentes deseadas. Así, en una realización, se utiliza una primera columna que contiene partículas de la composición de la invención. La primera columna está conectada a una segunda columna de manera que el eluido procedente de la primera columna entra en la segunda columna, con la segunda columna que contiene partículas del compuesto con la fórmula I. Las partículas de la primera columna pueden tener un tamaño del calibre 100-200 aproximadamente, mientras que la segunda columna puede contener partículas del calibre 200-400 aproximadamente.

La invención también proporciona el uso de una composición de la invención como se ha descrito anteriormente, en la separación de una especie metálica polivalente deseada de una o más impurezas unidas a ella.

En realizaciones particulares, la composición de la invención se usa para la separación de Mo-99 de una mezcla de productos de fisión.

En una realización, un proceso de la invención, como el utilizado para la separación de Mo-99 de otros productos de fisión (con fines ilustrativos) es, en términos generales, similar al descrito en el documento US 5.508.010. Comprende la puesta en contacto en solución acuosa de la mezcla que contiene Mo-99 y los otros productos de fisión con un lecho relleno que comprende la composición de la invención. El Mo-99 (en forma de $[\text{Mo-99O}_2]^{2+}$), junto con parte de los demás productos de fisión, es retenido por el lecho relleno que comprende la composición por medio de un proceso de adsorción, mientras que el resto de los productos de fisión no deseados son eliminados junto con la solución acuosa.

La composición de la invención con el Mo-99 adsorbido a continuación se trata con una solución ácida (como ácido sulfúrico) que contiene iones SCN^- , SO_3^{2-} y I^- para disolver el MnO_2 y el Mo-99 adsorbido. De nuevo, se forma un complejo de $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$. No obstante, a pesar de que el proceso descrito en el documento US 5.508.010 requiere una etapa más para separar el complejo de $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$ utilizando una columna que comprende un compuesto de resina Chelex, esta etapa se combina eficazmente con la etapa de separación previa en el proceso de la invención. Esto se debe al compuesto con la fórmula (I) que inicialmente está recubierto con el MnO_2 . La presencia de este compuesto permite que la composición retenga el complejo de $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$ a medida que se somete a quelación por el compuesto con la fórmula (I) de forma similar a cuando se añade el Mo-99 a la columna Chelex en el proceso del documento US 5.508.010. El uso de la composición de la invención en el proceso de separación elimina por tanto la necesidad de una etapa de purificación aparte al utilizar una columna que contiene Chelex, puesto que la composición, que comprende dicho agente quelante, puede desempeñar esta función en su

lugar quelando selectivamente el complejo de $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$ a medida que se forma. Por tanto, las etapas de separación y purificación se llevan a cabo eficazmente en una etapa integrada. Esto acelera todo el proceso de separación, que incrementará el rendimiento global puesto que se desintegrará una menor cantidad de Mo-99. La composición de la invención también permite la combinación de dos etapas consecutivas del proceso, minimizando así la pérdida de Mo-99 para incrementar aún más el rendimiento global obtenido.

Después de esta etapa, se puede llevar a cabo la retirada final del Mo-99 de la composición de la invención de una forma similar a la del documento US 5.508.010, por ejemplo, por tratamiento con una solución de sosa cáustica (por ejemplo, una solución 1 M), que se puede calentar a 50°C , a pesar de que esa temperatura no es esencial. Durante esta etapa final, el complejo de $[\text{Mo-99}(\text{SCN})_6]^{3-}$ se rompe y se forma $[\text{MoO}_4]^{2-}$ aniónico que posteriormente se eluye. Todo el Mn procedente de la etapa (ii) que no haya sido arrastrado en el lavado sino que esté unido al compuesto con la fórmula I quedará retenido sobre el compuesto con la fórmula I después de la etapa final. Así se lleva a cabo la separación del Mo de todo Mn contaminante. Algunos de los otros metales mencionados en la presente memoria descriptiva pueden formar precipitados durante la etapa de basificación final. No obstante, estos metales aún se pueden eluir del compuesto con la fórmula I mediante el lavado reiterado con la base.

Se apreciará que este proceso se puede emplear para la purificación de otras especies metálicas polivalentes deseadas, por medio de la formación selectiva de complejos aniónicos en solución ácida, permitiendo su quelación por parte del Chelex expuesto. Además, se entiende que el procedimiento y la composición de la presente invención no se pueden usar para separar especies metálicas polivalentes que tengan un comportamiento de complejación similar entre sí. No obstante, el procedimiento y la composición se pueden usar fácilmente para separar esas especies metálicas de otros componentes contaminantes que puedan estar presentes.

Cuando la composición está en forma particulada, las partículas de la composición pueden tener cualquier tamaño. En una realización, las partículas tienen un tamaño entre 0,1 mm y 0,5 mm aproximadamente. A pesar de que el tamaño de partícula del MnO_2 es un factor importante a considerar para minimizar la pérdida de las partículas más pequeñas durante el proceso descrito en el documento US 5.508.010, no es un factor importante en la composición o proceso de la invención. En la invención, el MnO_2 está químicamente unido al compuesto con la fórmula I (por ejemplo, como recubrimiento sobre partículas del compuesto con la fórmula I). Esto evita el problema de la pérdida de partículas de MnO_2 más pequeñas observado durante el lavado de columnas de MnO_2 de la técnica anterior. No obstante, en algunas realizaciones de la invención las partículas de la composición, contenidas por ejemplo en una columna, se lavan antes de la adición de los productos de fisión para eliminar cualquier partícula pequeña y/o suelta de MnO_2 , tales como aquellas con un tamaño de 0,1 mm aproximadamente o inferior, mediante un proceso como el de sedimentación en líquidos. Esto supone la formación de una suspensión y permitir su sedimentación, en el que el líquido utilizado para formar la suspensión transporta las partículas finas sobre su superficie o cerca de la misma y a continuación se retira esta parte del líquido.

Un medio alternativo para retirar partículas sueltas de MnO_2 , o partículas excesivamente finas de la composición, es rellenar la columna con una composición húmeda sedimentada de manera que la columna quede inundada de agua, y a continuación introducir aire a través de la parte inferior de la columna durante un corto período de tiempo. Esto se puede llevar a cabo más de una vez, si así se desea.

Puesto que el recubrimiento de MnO_2 de las partículas es algo susceptible a la abrasión durante el proceso de elución de la columna, se pueden formar más partículas sueltas finas con un tamaño inferior a 0,1 mm que se pueden retirar de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

La composición de la invención se puede basar en un aparato que comprende un recipiente, el recipiente que tiene una entrada para la introducción de una solución que contiene una especie metálica polivalente deseada, y una salida para la elución de los componentes de la solución.

La entrada y salida de recipiente pueden ser por ejemplo la misma parte del recipiente, es decir, que cuando se carga el recipiente actúa como entrada, y cuando se descarga el recipiente actúa como salida. No obstante, la entrada y salida pueden ser partes distintas del recipiente. El recipiente puede tener forma de columna, con una forma sustancialmente cilíndrica, y que tiene una entrada en uno de sus extremos y una salida en el otro. Dicha columna puede estar conectada en su entrada a la salida del equipo de procesamiento químico (por ejemplo, equipo de procesamiento aguas abajo de la instalación (por ejemplo, un reactor nuclear o ciclotrón) de generación de un radioisótopo (por ejemplo, Mo-99), tal como un reactor químico (por ejemplo, un aparato disolvente), un recipiente de acondicionamiento o una columna de purificación), y en su salida a un recipiente de recolección o a otro aparato de purificación.

Ahora la presente invención se describirá con más detalle solo a modo de ejemplo.

Ejemplo 1 - Preparación de la composición de resina de la invención

La composición de la invención se puede preparar utilizando técnicas comerciales para producir adsorbatos de MnO_2 sobre materiales sólidos. El procedimiento utilizado en este ejemplo se basa en una metodología análoga a la

producción de MnO_2 sobre alúmina.

La composición de resina se preparó de la manera siguiente:

- 5
- 50 g de Chelex del calibre 100-200 (disponible, por ejemplo, en Bio-Rad Laboratories, Inc. (Hercules, CA) o Sigma Aldrich) se ponen en un vaso de precipitados de vidrio y se mezclan con 50 ml de una solución de KMnO_4 0,24 M. La suspensión se agita exhaustivamente durante 30 min aproximadamente.
- 10
- Filtrar la suspensión y añadir el compuesto de Chelex de color púrpura en un vaso de precipitados con una solución de MnSO_4 0,64 M (o MnCl_2) calentado previamente a 90°C aproximadamente. La suspensión se agita exhaustivamente durante 30 min aproximadamente. En el caso de utilizar MnCl_2 , la temperatura de reacción puede ser de $20\text{-}25^\circ\text{C}$ aproximadamente.
 - La suspensión se filtra y se lava con agua desmineralizada (por ejemplo, 6-10 veces).
 - El material final se pone a continuación en un horno a $60\text{-}70^\circ\text{C}$, por ejemplo durante 10-15 horas aproximadamente.
- 15

La composición de resina producto se puede utilizar a continuación de acuerdo con la invención. Se apreciará que la receta anterior está diseñada para producir un lote pequeño de la composición de resina. No obstante, el proceso se puede escalar fácilmente para producir lotes más grandes.

20 Ejemplo 2 - Purificación de Mo utilizando una composición de la invención

Se realizaron una serie de pruebas con diferentes muestras de la composición de resina de la invención, que se pueden preparar por ejemplo de acuerdo con el Ejemplo 1. Estas pruebas intentaban simular la etapa de purificación del proceso de la técnica anterior (descrito anteriormente) en el que se emplea el lecho de MnO_2 .

25 La purificación utilizando una composición de la invención se divide en cuatro etapas: carga, lavado, pre-acondicionamiento y disolución. La presencia (ausencia) de Mo en la solución recogida después de cada una de estas etapas (excepto en la etapa de disolución) se verificó con mediciones de espectroscopía atómica de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP). La etapa de disolución se examina mediante inspección visual de la desaparición de la capa de recubrimiento de MnO_2 sobre el Chelex y también mediante inspección visual de la coloración (a un color rojo, como resultado de la formación del complejo de Mo-tiocianato descrito anteriormente) de la resina Chelex, que indica la adsorción de Mo en la solución.

30

Se utilizó el mismo procedimiento para cada prueba, de la manera siguiente:

- 35
- 2 g de la composición de resina de la invención [muestras 1 y 2] se ponen en una columna de vidrio. La solución de carga se prepara disolviendo 0,073 g de MoO_3 en 200 ml de NaOH (2 M). Se acidifican 2 ml de la solución resultante con 2 ml de HNO_3 (6 N). Se cargan 2 ml de la solución resultante en la columna y la solución se recoge en un vial de 10 ml: Solución de carga (LS)
- 40
- La columna se lava con 10 ml de una solución de KNO_3 (0,1 M) en HNO_3 (2 M). Esta solución se recoge en un vial de 10 ml: Solución de lavado (WS)
 - La columna se acondiciona con 3 x 10 ml de K_2SO_4 0,05 M. La segunda fracción de 10 ml se recoge en un vial de 10 ml: Solución de acondicionamiento (CS).
 - La disolución (de recubrimiento de MnO_2) se lleva a cabo mediante el lavado del material en un vaso de precipitados con agua desmineralizada, seguido por la adición de una solución que contiene: 15 ml de H_2SO_4 (9 M), 0,2 ml de KI (1 M), 20 ml de Na_2SO_3 (1 M) y 5 ml de NH_4SCN (6 M), de una vez en la suspensión. Esta solución es la Solución de disolución (DS)
- 45

50 Las soluciones de calibración para las mediciones de ICP se prepararon de la manera siguiente: 250, 500, 750, 1000 y 1250 μl de solución madre (cuya concentración era de 0,1 mg/ml; preparada utilizando una solución patrón de Mo de 1000 $\mu\text{g/ml}$ (Baker 5769), 10 ml de patrón de Mo enrasado hasta a 100 ml con HNO_3 0,1 N) se pipetearon por separado en matraces volumétricos de 100 ml. Éstos se ajustaron a 100 ml con HNO_3 0,1 N. Las concentraciones de Mo son: 250, 500, 750, 100 y 1250 ppb en estas soluciones. La concentración de Mo se midió a 3 longitudes de onda: 202,032 nm, 203.846 nm y 204,598 nm, simultáneamente.

55

Las soluciones LS, WS, y CS se sometieron a análisis por ICP. En el caso de la LS, la muestra se trató antes del análisis por filtración, y a continuación se diluyó a 1:1 con HNO_3 0,1 M.

60 Los resultados del análisis por ICP y el examen visual de las soluciones LS, WS, CS y DS se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Análisis por ICP e inspección visual de las soluciones de prueba

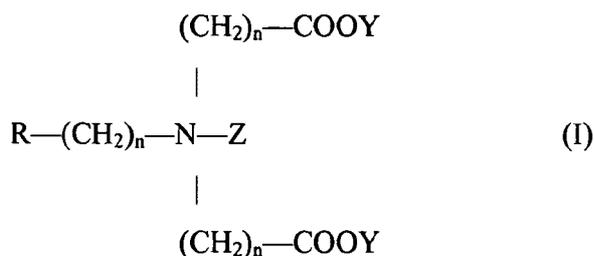
Muestra de resina	Etapa del procedimiento			
	LS	WS	CS	DS
1	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Todo el MnO ₂ disuelto Chelex de color rojo
2	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Ausencia de Mo en todas las longitudes de onda	Todo el MnO ₂ disuelto Chelex de color rojo

5 Los resultados de estas pruebas ilustran la viabilidad del uso de una composición de resina de la presente invención para purificar metales adecuados (Mo en este ejemplo) en "un recipiente, un paso". En particular, se muestra que el Mo se retiene sobre la resina recubierta con MnO₂, pero a continuación se transfiere a y es retenido por el compuesto de Chelex cuando se retira el recubrimiento de MnO₂. Al eliminar la necesidad de llevar a cabo dos etapas de purificación separadas (como en el caso de la técnica anterior) se debería hacer la purificación más eficaz y por tanto proporcionar un mayor rendimiento potencial de las especies metálicas deseadas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sólida que comprende:

- 5 - MnO_2 ; y
 - un compuesto representado mediante la fórmula general (1)



10 en la que:

- R es un polímero;
 cada Y es independientemente un átomo de hidrógeno o representa una carga negativa;
 Z es un átomo de hidrógeno o no está presente;
 15 cada n es independientemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

en el que el MnO_2 está unido al compuesto con la fórmula (I) de manera que recubre su superficie.

20 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R es un copolímero, tal como un copolímero de estireno y divinilbenceno, o uno de sus derivados, tal como un poliestireno reticulado.

3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que $n = 1$.

25 4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está en forma particulada, que comprende opcionalmente partículas de un tamaño comprendido entre 0,1 mm y 0,5 mm aproximadamente.

30 5. Un método de separación de una especie metálica polivalente deseada de una o más impurezas unidas a ella, el método que comprende:

- (i) la puesta en contacto de las especies metálicas polivalentes deseadas y las impurezas unidas a ellas con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y permitir que las especies metálicas polivalentes deseadas se unan a la composición;
 35 (ii) la disolución del MnO_2 y de las especies metálicas polivalentes deseadas unidas a él para formar una solución; y
 (iii) la puesta en contacto de la solución con un agente de complejación y permitir que la solución entre en contacto con el compuesto de la fórmula I expuesto como resultado de la etapa de disolución (ii).

40 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la etapa (iii) incluye la adición de un agente reductor, y/o en el que las especies metálicas polivalentes deseadas se seleccionan entre Mn, Co, Ni, Pt, Mo, y Fe, o en el que las especies metálicas polivalentes deseadas se seleccionan entre Co, Pb y Sn.

7. El método de la reivindicación 5 o 6, en el que la especie metálica polivalente deseada es Mo, tal como Mo-99.

45 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la especie metálica polivalente deseada es un isótopo radiactivo.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que en la etapa (ii), el MnO_2 y las especies metálicas polivalentes deseadas unidas a él se disuelven en ácido sulfúrico.

50 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el agente de complejación en la etapa (iii) comprende iones de rodanida.

55 11. El método de la reivindicación 6, en el que el agente reductor en la etapa (iii) se selecciona entre el grupo que consiste en iones yoduro, iones sulfito, cinc metálico, aluminio metálico, y sus combinaciones.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que las partículas sueltas de MnO_2 se retiran antes

de la etapa (i).

13. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la separación de una especie metálica polivalente deseada, de una o más impurezas unidas a ella.