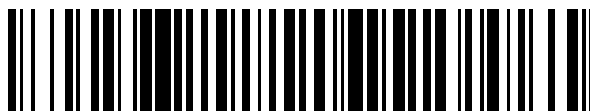


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 180**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/30** (2006.01)

**B01J 39/16** (2006.01)

**B01J 20/02** (2006.01)

**B01J 20/06** (2006.01)

**B01J 20/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2010 E 10723080 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2433287**

54 Título: **Material sólido nanocompuesto basado en hexa- y octa-cianometalatos, su procedimiento de preparación y procedimiento de fijación de contaminantes minerales mediante su uso**

30 Prioridad:

**20.05.2009 FR 0953379**

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

**18.07.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE CNRS (33.3%) y  
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II (33.3%)**

72 Inventor/es:

**GRANDJEAN, AGNÈS;  
BARRE, YVES;  
GUARI, YANNICK;  
LARIONOVA, JOULIA y  
GUERIN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 414 180 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

Material sólido nanocompuesto basado en hexa- y octa-cianometalatos, su procedimiento de preparación y procedimiento de fijación de contaminantes minerales mediante su uso

5

**Campo técnico**

La invención se refiere a un material sólido nanocompuesto basado en hexa- y octa-cianometalatos.

10 Más precisamente, la invención trata de un material sólido nanocompuesto que comprende nanopartículas de un polímero de coordinación metálico con ligandos CN que comprende cationes metálicos y aniones hexa- y octa-cianometalatos, particularmente aniones hexa- y octa-cianoferratos, estando unidos dichas nanopartículas mediante un enlace organometálico a un injerto orgánico químicamente fijado en el interior de los poros de un soporte sólido poroso.

15

La presente invención trata igualmente de un procedimiento de preparación de dicho material sólido.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fijación de contaminantes minerales contenidos en una solución utilizando dicho material.

20

El campo técnico de la invención puede ser definido de manera general como el de los fijadores minerales.

**Estado de la técnica anterior**

25 Han sido utilizados numerosos fijadores minerales para la fijación de diversos contaminantes minerales como cationes metálicos contenidos en medios y efluentes diversos procedentes de diversas industrias y, en particular, de la industria nuclear.

30 En efecto, la industria nuclear utiliza para el tratamiento de efluentes de radioactividad baja o media, particularmente en las actividades de descontaminación y desmantelamiento, técnicas de depuración con reducción de volumen que consisten en la fijación sobre un mineral sólido de los radio-isótopos presentes en las soluciones, ya sea mediante intercambios iónicos, o bien mediante co-precipitación con el fin de concentrar y confinar la radioactividad en un volumen reducido.

35 Los volúmenes tratados actualmente son enormes y alcanzan varias decenas de millares de m<sup>3</sup>/año para Francia. Los líquidos tratados son igualmente de naturaleza variada ya que se trata también de tratar aguas de enfriamiento primario en centrales nucleares así como diversos efluentes que entran en contacto con los radio-isótopos.

Se pueden citar como ejemplos de efluentes radioactivos que necesitan un tratamiento:

40

- efluentes procedentes de operaciones de tratamiento del combustible nuclear usado,

- concentrados de evaporación,

45

- efluentes de estanques de almacenamiento del combustible nuclear usado,

- todos los efluentes de lavado y aclarado como efluentes procedentes del aclarado y lavado de las instalaciones, de los laboratorios de control, de las instalaciones sanitarias de zonas controladas, etc.

50

- soluciones de regeneración de las resinas, etc.

Entre los fijadores minerales clásicos utilizados particularmente en la industria nuclear se pueden citar productos basados en óxidos de manganeso de tipo Manox® que son utilizados para fijar los elementos presentes en solución, en diversas formas químicas, siendo dichos elementos, por ejemplo, Ag, Sb, Ra, o Pb; e hidróxido de hierro utilizado para fijar mediante co-precipitación los elementos transuránidos. No obstante, la separación del cesio de los efluentes acuosos es difícil con estos fijadores minerales clásicos ya que tiene una baja afinidad por los mismos.

55

No obstante, la descontaminación de cesio radioactivo de los efluentes líquidos es un problema principal. En efecto, el <sup>137</sup>Cs que tiene una semivida próxima a 30 años y el <sup>135</sup>Cs que tiene una semivida de aproximadamente 2·10<sup>6</sup> años, están entre los productos de fisión del uranio más abundantes, mientras que el <sup>134</sup>Cs, que tiene una semivida de aproximadamente 2 años, es un producto de activación de las centrales nucleares.

60

Los hexacianoferratos (II) y (III) de numerosos metales de transición poseen por sí mismos una afinidad muy considerable por el cesio dentro de un amplio intervalo de pH y una buena resistencia a la irradiación [1] [2].

65

Esta es la razón por la que los hexacianoferratos, particularmente los hexacianoferratos insolubles como

hexacianoferratos de Cu, Ni y Co, pero también los hexacianoferratos de metales alcalinos, están entre los fijadores minerales más comúnmente utilizados, en particular en la industria nuclear, para separar, recuperar y fijar iones metálicos. Esto hexacianoferratos insolubles o de metales alcalinos son utilizados en particular como intercambiadores iónicos para fijar iones de metales alcalinos radioactivos como el cesio 137 de larga semivida a partir de diversos efluentes industriales y nucleares, por ejemplo, a partir de soluciones fuertemente ácidas procedentes del reprocesamiento de combustibles irradiados y de soluciones citadas con anterioridad.

Actualmente, los hexacianoferratos insolubles entran así en la mayoría de los procedimientos de tratamiento de desechos radioactivos líquidos por co-precipitación.

El níquel-hexacianoferrato (II) de potasio (K<sub>2</sub>NiFC) es el intercambiador iónico más estudiado para la descontaminación de Cs. La extracción de cesio se hace mediante intercambio iónico uno para uno entre potasio y Cs de la solución que va a ser tratada. Este material es obtenido de forma industrial mediante la co-precipitación de Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y K<sub>4</sub>Fe (CN)<sub>6</sub> [3].

Los hexacianoferratos, si presentan selectividades elevadas, presentan no obstante el defecto esencial de tener una baja estabilidad y resistencia mecánica, lo que hace difícil o incluso imposible su acondicionamiento en una columna debido a una disminución del volumen ocupado por el fijador y eventualmente una obstrucción, que limita el número de pasos de la solución en la columna.

Los hexacianoferratos cuando son preparados en forma de polvo forman granos mecánicamente inestables y son mecánicamente frágiles, mientras que en una forma masiva compacta, su baja superficie específica conduce a menudo a cinéticas de reacción lentas, lo que limita considerablemente su eficacia.

En efecto, generalmente ha sido difícil alear una forma compacta a una velocidad de reacción elevada.

Harjula et al., en Finlandia, han sido los primeros en proponer la utilización de hexacianoferratos masivos para un procedimiento de descontaminación en columna a escala industrial [4], [5]. Se trata de cobalto-hexacianoferratos (II) de potasio masivos que son utilizados para tratar solamente volúmenes limitados de soluciones a causa de la obstrucción.

Para aumentar la resistencia mecánica de estos materiales de hexacianoferratos, con el fin de utilizarlos en un procedimiento de descontaminación en columna, se proponen al menos tres soluciones en la técnica anterior:

- la primera consiste en sintetizar estos materiales mediante precipitación sobre un soporte sólido como una resina orgánica o una bentonita;

- la segunda consiste en precipitar partículas de estos materiales en el seno de polímeros insolubles, como poli(acetato de vinilo); finalmente,

- una tercera consiste en hacer precipitar partículas de estos materiales directamente en el seno de un soporte inorgánico poroso, por ejemplo, de tipo sílice mesoporosa.

Se obtienen así materiales compuestos que comprenden hexacianoferratos y un soporte sólido. Este soporte sólido puede ser un soporte orgánico o un soporte inorgánico.

Si resulta de interés para los materiales compuestos en soportes orgánicos, se puede hacer referencia particularmente al documento de Harjula et al. [6] que, después de haber ensayado hexacianoferratos masivos, han propuesto utilizar partículas finas de hexacianoferratos mezcladas con un polímero orgánico para sintetizar resinas intercambiadoras de iones híbridos inorgánicos/orgánicos. La descripción del procedimiento de síntesis no es presentada.

La estabilidad de estos materiales compuestos en soporte orgánico es mejor, pero la presencia mayoritaria de compuestos orgánicos limita considerablemente las posibilidades de utilizaciones debido particularmente a la radiolisis y plantea problemas para el desecho de estos materiales.

En particular, a presencia de compuestos orgánicos en cantidades considerables limita el acondicionamiento de estos desechos por una vía clásica de tipo vitrificación a causa de las dificultades encontradas durante la calcinación y por la disminución del caudal de síntesis de vidrio.

Además, la parte mineral tiene siempre la propiedad de la no reversibilidad de la fijación.

Si existe un interés por materiales compuestos en un soporte inorgánico mineral, pueden ser preparados mediante síntesis por co-precipitación en el soporte, mediante síntesis por la vía sol-gel, mediante síntesis directa en un soporte inorgánico poroso o por otras vías.

Un procedimiento de síntesis por co-precipitación en un soporte se describe en el documento de Mimura et al. [7] que propone una co-precipitación por vía directa sobre un soporte inorgánico para la descontaminación del Cs mediante un procedimiento de columna. Se sintetiza níquel-hexacianoferrato (II) de potasio (KNiFC) en un gel de sílice mediante impregnación sucesiva de los macro-poros con soluciones de Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> seguido de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. El KNiFC es seguidamente dispersado de forma uniforme en la matriz de gel de sílice y el porcentaje de relleno de KNiFC es controlado mediante el número de ciclos de impregnación.

Más recientemente, el documento de Ambashta et al. [8] propone la utilización de un material compuesto de magnetita-níquel-hexacianoferrato de potasio para la descontaminación de Cs a partir de efluentes radioactivos, asistido mediante un campo magnético. Este material compuesto es obtenido mediante co-precipitación en medio acuoso de KNiFC sobre partículas de magnetita. Este complejo magnético, según los autores, tiene las mismas propiedades que el KNiFC clásico pero permite una recuperación mucho más fácil de las partículas tras la separación de Cs gracias al carácter magnético de estas partículas.

Con este tipo de síntesis mediante co-precipitación en un soporte, la composición del producto final está mal controlada y sus propiedades son poco reproducibles. En efecto, la cantidad de hexacianoferrato depositado está mal regulada por la co-precipitación ya que la adhesión del fijador mineral sobre el soporte inorgánico se hace de forma únicamente mecánica y porque el fijador de hexacianoferrato está por tanto débilmente unido al soporte. Por tanto, el fijador puede resultar fácilmente desprendido en el transcurso de la etapa de descontaminación. Esta síntesis utiliza igualmente de forma sistemática una gran cantidad de hexacianoferrato, lo que es un obstáculo para el tratamiento y el acondicionamiento de los desechos así generados.

Un procedimiento de síntesis directa por vía sol-gel se describe en el documento de Mardan et al. [9] en el que se propone efectuar la precipitación de hexacianoferrato directamente en el transcurso de la gelificación de un sol de sílice. Para hacer esto, un sol de sílice es gelificado en primer lugar en presencia de una solución de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Seguidamente, el hidrosol obtenido de SiO<sub>2</sub>-K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> es mezclado con una solución de Co(NO<sub>3</sub>) en acetona para obtener el hidrogel SiSO<sub>2</sub>-KCoFC. Este material compuesto es seguidamente lavado y seguidamente secado con aire a 115°C. Se obtienen así partículas de materiales compuestos de SiO<sub>2</sub>-KCoFC porosos con una superficie de poros de aproximadamente 180 m<sup>2</sup>/g con diámetros de poros entre 0,005 y 0,01 μm y un volumen de poros de aproximadamente 0,4 cm<sup>3</sup>/g.

La composición de hexacianoferrato obtenida está mal regulada. Se obtiene un material compuesto de composición K<sub>1,69</sub>Co<sub>0,93</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> con una relación de aproximadamente 0,15 de KCoFC/g. Este material compuesto es ensayado en una solución modelo (HCl 1 M, con 10 ppm de Cs) en un procedimiento discontinuo, y no en columna. En estas condiciones, se obtiene una Kd de 5,73 x 10<sup>5</sup> ml/g de material compuesto.

Otro ejemplo de este tipo de material inorgánico-inorgánico híbrido ha sido propuesto más recientemente en los documentos [10] y [10 bis] y seguidamente fue comercializado. En este caso igualmente, la descripción del procedimiento de síntesis es sucinta.

Como anteriormente, parece que se trata de sintetizar directamente el níquel-hexacianoferrato de potasio en un gel de hidróxido de circonio. Según los autores de este artículo, el hidróxido de circonio es escogido para aplicaciones en soluciones básicas, a saber, con un pH >12. El material obtenido, denominado "Thermoxid-35" se presenta en forma de gránulos de 0,4 a 1 mm de diámetro, que contienen aproximadamente 33% en peso de ZrO<sub>2</sub>, 38% en peso de agua y 28% en peso de níquel-hexacianoferrato de potasio.

Este material presenta una porosidad cuyo volumen de poros es de aproximadamente 0,35 a 0,4 cm<sup>3</sup>/g para un tamaño de poros de aproximadamente 6 nm. Este material compuesto fue ensayado para la absorción de Cs a concentraciones de 0,01 a 2,0 mmol/l en una solución cuyo pH varía entre 6,2 y 9,6 y en presencia de 1 mol/l de NaCl. En todos los casos, se obtuvieron Kd superiores a 1,0 x 10<sup>4</sup> cm<sup>3</sup>/g.

Como la síntesis mediante co-precipitación clásica, la elaboración de materiales compuestos mediante co-precipitación in situ mediante la vía sol-gel utiliza igualmente una gran cantidad de hexacianoferrato, que puede alcanzar hasta 30%, pero también una cantidad no despreciable de agua. Esto puede plantear problemas para el tratamiento y el acondicionamiento de los desechos así generados. En efecto, estas cantidades considerables de agua pueden acarrear la liberación de hidrógeno por radiólisis en el transcurso del almacenamiento.

Además, los ensayos de laboratorio han mostrado que la cinética de absorción sobre el "Thermoxid" era muy lenta ya que hacían falta aproximadamente 300 horas para alcanzar el equilibrio.

Finalmente, la vitrificación eventual de estos compuestos con elevado contenido de hexacianoferrato puede suponer un desprendimiento de ácido cianhídrico tóxico y que podrá favorecer la volatilización del cesio así fijado haciendo así que la descontaminación sea inoperante.

La síntesis directa de hexacianoferrato en un soporte inorgánico poroso se describe en los documentos [11] [12] y [13] de Loos Neskovic et al. que proponen utilizar bolas de sílice porosas revestidas con un polímero intercambiador

de aniones sobre el cual es fijado un hexacianoferrato de metal insoluble en forma de una capa fina.

En este material compuesto, el anión de hexacianoferrato de metal es adsorbido sobre el polímero mediante interacciones electrostáticas.

5 El procedimiento utilizado para sintetizar este material compuesto es el siguiente: se realiza en primer lugar una impregnación de un soporte mineral poroso como sílice con una solución de polímero, por ejemplo, de tipo polivinilimidazol o poliamina. Seguidamente, el soporte así revestido es reticulado por medio de un agente de reticulación como yoduro de metilo. Se pueden crear finalmente grupos catiónicos como grupos amonio, fosfonio o sulfonio sobre este polímero.

Al final de estas etapas se tiene un soporte sólido revestido con una película de polímero intercambiador de aniones.

15 La etapa siguiente consiste en impregnar este material con una solución acuosa de hexacianoferrato (II) o (III) de metal alcalino (sodio o potasio). Se obtiene así la fijación de la parte aniónica  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  sobre los grupos catiónicos del polímero. Esta fijación se hace mediante la formación de enlaces de tipo electrostático. La etapa siguiente, después del lavado, consiste en sumergir este soporte sólido en una sal, por ejemplo, nitrato de cobre, cuyo metal corresponde al hexacianoferrato insoluble que se desea obtener. El contenido en peso de hexacianoferrato de metal, por ejemplo de cobre o níquel, insoluble, es de aproximadamente 3% con respecto al peso del soporte mineral como sílice.

20 Este material puede ser seguidamente acondicionado en una columna y puede ser utilizado de forma continua en un procedimiento de descontaminación de soluciones con elevado contenido de cesio, siendo fijado este último selectivamente por los hexacianoferratos. La estabilidad mecánica de estos materiales es muy buena y pueden ser utilizados en un gran intervalo de pH.

30 No obstante, la presencia de un polímero orgánico en gran cantidad, dado que recubre el conjunto del soporte inorgánico, plantea por una parte el problema de la radiólisis tras la fijación del cesio y, por otra parte, el problema del desecho.

En efecto, se plantea el problema de saber cuál será el destino de este material tras el desecho, ya que si se envía a una vitrificación, la presencia orgánica en cantidad considerable es un problema para la realización del procedimiento de vitrificación actual.

35 Los autores afirman que estos materiales pueden ser vitrificados. Pero durante la vitrificación, la presencia de cantidades considerables de polímero puede crear problemas, mientras que las temperaturas elevadas utilizadas durante esta etapa de vitrificación pueden suponer la volatilización del cesio.

40 Dicho de otro modo, el procedimiento descrito en los documentos de Loos-Neskovic et al. utiliza varios compuestos orgánicos que, por una parte, son el polímero "intercambiador de aniones" y eventualmente un compuesto reticulante. La presencia en cantidad no despreciable de estos compuestos orgánicos es problemática para el tratamiento y el acondicionamiento de los desechos así creados. En efecto, por una parte puede haber un desprendimiento de hidrógeno por radiólisis de estos compuestos y, por otra parte, la vitrificación directa eventual de estos materiales, si permite eliminar estos polímeros por descomposición genera un desprendimiento gaseoso que puede arrastrar igualmente el Cs confinado en el soporte.

45 Muy recientemente, se ha propuesto en el documento Chin Yuang Chang et al. [14] utilizar soportes de sílice mesoporosa funcionalizada para insertar multicapas de níquel-hexacianoferrato de potasio ( $\text{NiHCF} = \text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) mediante adsorción sucesiva de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . El soporte de sílice funcionalizada es una sílice funcionalizada con propil-etilenodiamina-triacetato (PEDTAFS). En efecto, el propil-etilenodiamina-triacetato (PEDTA) puede quelar el Ni (II) y servir así de punto de anclaje para el crecimiento de multicapas de NiHCF. Para preparar este material, el NiHCF es sintetizado en un polvo de PEDTAFS sumergiendo en primer lugar este polvo en una solución de  $\text{Ni}(\text{NO})_3$ . Seguidamente, tras una filtración y aclarado, el polvo es sumergido a continuación en una solución de  $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ , seguidamente es nuevamente filtrado y aclarado. Estas etapas se repiten varias veces, a saber, cinco veces. Se realizan ensayos de absorción de cesio en discontinuo. Se obtienen valores de  $K_d$  superiores a  $10^6$  ml/g para una solución de 100 ppm aproximadamente de Cs en forma de nitrato y en presencia de otros iones, a saber,  $\text{KNO}_3$  y/o  $\text{NaNO}_3$  hasta 3,0 M. Hay que tener en cuenta también de hecho que la sílice porosa funcionalizada adsorbe igualmente el Cs.

60 La vitrificación de los materiales descritos en este documento, después de la fijación de los contaminantes como el cesio, es susceptible de provocar numerosos problemas asociados particularmente a la volatilización y la liberación del contaminante como el cesio, durante esta etapa de vitrificación, debido a las temperaturas muy elevadas utilizadas.

65 Han sido estudiadas igualmente otras vías de síntesis de materiales compuestos. Así, el documento Lin et Cui [15] describe materiales nanocompuestos orgánicos-inorgánicos para el tratamiento de efluentes radioactivos. Utilizan

una concepción electroquímica para sintetizar estos materiales compuestos por una película delgada de polianilina conductora y nanopartículas de hexacianoferratos de níquel depositadas sobre una matriz de nanotubos de carbono. Este material está destinado a ser utilizado en un procedimiento de descontaminación mediante intercambio iónico asistido mediante electroquímica.

5 Estos materiales no pueden ser utilizados en un procedimiento de columna y es difícil el tratamiento y el desecho de estos materiales con muy elevado contenido de carbono después de la fijación y extracción del contaminante.

10 El documento de Folch B. et al. [16] describe la síntesis de nanopartículas de tamaño controlado de polímeros de coordinación con ligandos (en inglés: "Cyano-bridged coordination polymer nanoparticles") que comprenden "bloques" de hexa- y octa-metalatos en el interior de sílices mesoporosas híbridas, más precisamente sílices hexagonales mesoestructuradas híbridas de tipo SBA-15 y MCM-41 que contienen funcionalidades  $-(CH_2)_2C_5H_4N$ .

15 La utilización del material compuesto obtenido para la fijación de cationes no se describe. Además, las sílices mesoporosas presentan una resistencia mecánica muy insuficiente que impide su utilización en columna.

20 Es evidente por tanto, que existe, considerando lo que antecede, una necesidad de un material sólido compuesto que fije contaminantes minerales basados en hexacianoferratos de metales o, más generalmente, cianometalatos de metales que, particularmente en el caso de que estos contaminantes minerales sean compuestos radioactivos como cesio, pueda ser fácilmente tratado, acondicionado, almacenado, en un número limitado de etapas después de la fijación de estos contaminantes minerales, sin riesgo de volatilización y liberación de estos contaminantes. Existe todavía una necesidad de un material que proteja estos contaminantes minerales inmovilizados, asociados, después de su fijación y que no libere ni deje escapar nuevamente estos contaminantes minerales inmovilizados cualquiera que sea(n) el o los tratamientos a que se somete(n) mediante el material sólido compuesto al final de la fijación.

25 Además, este material debe ser química y mecánicamente estable con el fin de poder ser así acondicionado en columna para permitir una utilización continua.

30 Este material sólido compuesto que fija los contaminantes minerales debe tener igualmente unas excelentes propiedades de fijación en particular en descontaminación.

35 Por otra parte, sería deseable disponer de un material sólido que fije los contaminantes minerales asociando una buena estabilidad mecánica a una velocidad de reacción elevada contrariamente a los productos en forma compacta cuya baja superficie específica conduce a velocidades de reacción lentas.

40 Dicho de otro modo, existe una necesidad de un material fijador de contaminantes minerales, basado en hexacianoferratos de metales o, más generalmente cianometalatos de metales, que presente entre otras cosas unas excelentes estabilidades mecánicas y químicas, un elevado coeficiente de afinidad o de descontaminación, una gran reactividad así como una buena selectividad y que pueda ser fácilmente tratado después de la fijación de los contaminantes sin que estos sean liberados o volatilizados.

45 Estas propiedades deben ser obtenidas con una cantidad mínima de fijador mineral de tipo hexacianoferratos de metal, en todo caso una cantidad netamente inferior a la de los fijadores minerales compuestos de la técnica anterior.

Finalmente, existe una necesidad de un material que presente una composición y propiedades perfectamente reproducibles y controladas y por un procedimiento fiable permita preparar este material.

50 Por tanto, la presente invención tiene como objetivo suministrar un material sólido compuesto fijador de contaminantes minerales basado en hexacianoferratos de metales o, más generalmente cianometalatos de metales, que no presente los inconvenientes, defectos limitaciones y desventajas de los materiales sólidos compuestos, fijadores de contaminantes minerales de la técnica anterior y que supere los problemas de los materiales de la técnica anterior permitiendo que cumpla, entre otras cosas, el conjunto de necesidades y exigencias mencionadas con anterioridad.

## 55 **Exposición de la invención**

60 Este objetivo e incluso otros se consiguen, según la invención mediante un material sólido nanocompuesto que comprende nanopartículas de un polímero de coordinación metálico con ligandos CN que comprenden cationes  $M^{n+}$  en que M es un metal de transición y n es 2 o 3; y aniones  $[M'(CN)_m]^{x-}$  en los  $M'$  es un metal de transición, x es 3 o 4 y m es 6 o 8; estando unidos dichos cationes  $M^{n+}$  del polímero de coordinación mediante un enlace organometálico a un grupo orgánico de un injerto orgánico químicamente fijado al interior de los poros de un soporte de vidrio poroso; y siendo obtenidos los poros del vidrio poroso mediante un ataque químico selectivo de la fase borada de un vidrio borosilicatado masivo cuya composición se sitúa en la zona de segregación del diagrama de fases de  $SiO_2-Na_2O-B_2O_3$ .

Ventajosamente  $M^{n+}$  puede ser  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Co^{2+}$ .

Ventajosamente,  $M'$  es  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  o  $Co^{3+}$  y  $m$  es 6; o bien  $M'$  es  $Mo^{5+}$  y  $m$  es 8.

- 5 Ventajosamente, los aniones  $[M'(CN)_m]^x$  pueden ser aniones  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{3-}$  o  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ .

Ventajosamente, los cationes pueden ser cationes  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  y los aniones son aniones  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  o  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

- 10 Ventajosamente, los cationes pueden ser cationes  $Fe^{3+}$  y los aniones pueden ser aniones  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ .

Ventajosamente, los cationes pueden ser cationes  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  y los aniones pueden ser aniones  $[Co(CN)_6]^{3-}$ .

Ventajosamente, las nanopartículas tienen formas de esfera o esferoide.

- 15 Las nanopartículas tienen generalmente un tamaño, como un diámetro, de 3 nm a 30 nm.

Debe apreciarse que las nanopartículas del polímero de coordinación tienen generalmente un tamaño y una forma uniforme en todo el soporte.

- 20 Ventajosamente, el grupo orgánico puede ser escogido entre grupos nitrogenados como piridina y aminas; y grupos oxigenados como acetilacetatos y carboxilatos.

Ventajosamente, el soporte se puede presentar en forma de partículas como bolitas, fibras, tubos o placas.

- 25 Ventajosamente, el soporte se puede presentar en forma de partículas como bolitas y puede tener una granulometría de 10 a 500  $\mu m$ .

- 30 Ventajosamente, el soporte puede tener una superficie específica de 10 a 500  $m^2/g$ . Se trata generalmente de la superficie específica BET.

Ventajosamente la porosidad del soporte poroso es de 25 a 50% en volumen. Esta porosidad es medida generalmente mediante adsorción de nitrógeno.

- 35 Ventajosamente, el soporte puede presentar uno o varios tipos de tamaños de poros, escogido(s) entre una microporosidad, una mesoporosidad y una macroporosidad.

Ventajosamente, el soporte puede tener un tamaño medio de poros de 2 a 120 nm, por ejemplo, de 2 a 20 nm.

- 40 Ventajosamente, los poros del soporte están definidos por paredes o muros cuyo grosor es de 10 a 60 nm.

El material según la invención presenta una estructura y una composición específica y puede ser definido como un material sólido nanocompuesto que comprende nanopartículas de un polímero de coordinación metálica con ligandos CN, estando unidas dichas nanopartículas mediante un enlace organometálico con un grupo orgánico de un injerto orgánico químicamente fijado al interior de los poros de un vidrio poroso.

- 45 En otras palabras, el material según la invención comprende nanopartículas de un polímero de coordinación con ligandos CN ("cyano-bridged coordination polymer nanoparticles") basado en "bloques" ("building blocks"), restos, mayas, cianometalatos de metal como hexa- y octa-cianometalatos de metales que están fijados, unidos a un grupo orgánico de un injerto, estando dicho injerto inmovilizado, químicamente fijado, generalmente por covalencia, al interior de los poros de una matriz de vidrio poroso.

Se puede decir que el material según la invención es un material preparado mediante el crecimiento en el interior de los poros del soporte, de retículos de ligandos ciano ("cyano-bridged network") y en puntos específicos del mismo, siendo realizado este crecimiento mediante coordinación sucesiva de  $M^{n+}$  seguidamente  $[M'(CN)_m]^x$ , eventualmente repetido.

- 55 Se puede decir incluso que el polímero que es un polímero  $M^{n+}/[M'(CN)_m]^x$ .

- 60 El polímero es un polímero denominado "de coordinación" ya que establece un enlace entre los cationes  $M^{n+}$ , por ejemplo,  $M^{2+}$  y, por ejemplo, cationes  $M'^{3+}$  y por medio de los ligandos CN:  $M^{2+}-CN-M'^{3+}$ .

La relación atómica  $M/M'$  es generalmente próxima a 1.

- 65 Mediante "químicamente fijado" se entiende generalmente el injerto que está unido o asociado mediante un enlace covalente a la superficie de la pared de los poros.

El grupo orgánico que se puede describir como un grupo funcional de anclaje de nanopartículas es un grupo adecuado para formar un enlace organometálico con el catión  $M^{n+}$  como un grupo piridino.

5 El injerto comprende generalmente un grupo de enlace como un grupo alquileo lineal de 2 a 6 átomos de carbono como un grupo  $-(CH_2)_2-$  que enlaza dicho grupo orgánico, también denominado grupo funcional de anclaje, a un grupo que asegure el anclaje químico, generalmente mediante covalencia del injerto a la superficie de los poros del soporte de vidrio. En el caso de un vidrio cuya superficie está esencialmente constituida por sílice, este grupo que asegura el anclaje covalente del injerto es, por ejemplo, un grupo SiO unido a los grupos silanoles de la superficie de  
10 vidrio.

Según la invención, el cianometalato de metal como un hexacianoferrato de metal de transición es obtenido mediante cristalizaciones sucesivas y está unido mediante un enlace organometálico fuerte al grupo orgánico o grupo funcional de anclaje del injerto. Se adhiere entonces perfectamente al soporte de vidrio por medio del injerto  
15 químicamente fijado, fuertemente, mediante covalencia a este soporte.

El material según la invención se diferencia apreciablemente del material descrito en el documento de Folch. B et al. [16] en que el soporte es de vidrio poroso y no de una sílice mesoporosa.

20 El experto en la técnica sabe que un soporte de vidrio poroso es totalmente diferente de un soporte de sílice mesoporosa e identifica inmediatamente las diferencias que pueden existir entre el soporte de vidrio poroso del material según la invención y un soporte de sílice mesoporosa, como el mencionado en el documento [16].

Un soporte definido como un soporte de vidrio poroso no puede en ningún caso incluir los soportes de sílice mesoporosa.  
25

En efecto, los procedimientos de síntesis de un vidrio poroso, por una parte, y de una sílice mesoporosa por otra parte, son clara y totalmente diferentes.

30 Seguidamente, como se expone de forma más detallada con posterioridad, la naturaleza de la porosidad de un soporte de vidrio poroso y de un soporte de sílice mesoporosa es muy diferente.

Una diferencia esencial entre un vidrio poroso y una sílice mesoporosa es el hecho de que el vidrio poroso puede ser fácilmente conformado en la forma que se desee, cualquiera que sea esta forma, lo que no es posible en absoluto para la sílice mesoporosa. Por tanto el vidrio mesoporoso puede ser llevado a voluntad en la forma de soportes que presenten todas las clases de geometrías y/o tamaños y que se pueden adaptar a todas las clases de utilizaciones. Todas estas propiedades ventajosas debidas al soporte de vidrio poroso naturalmente son comunicadas al material según la invención que comprende este soporte de vidrio poroso.  
35

40 Por tanto, el material según la invención, debido a que comprende un soporte de vidrio poroso, posee una resistencia mecánica netamente superior que permite su utilización en columna, lo que no es posible con el material del documento [16].

En efecto, el soporte de vidrio poroso del material según la invención presenta generalmente paredes y muros de grosores considerables, por ejemplo, de 10 a 60 nm, como se definen con anterioridad; por tanto, puede ser ventajosamente definido como un material que presenta una resistencia mecánica elevada y que por tanto puede ser puesto en forma de bolitas para una utilización en columna, contrariamente a las sílices obtenidas mediante la vía sol-gel del documento de Folch [16] que tienen paredes y muros de bajo grosor, por ejemplo de 2 a 3 nm.  
45

50 Además, el material según la invención presenta generalmente una porosidad no organizada en el sentido de que pueden estar presentes varios tipos de tamaños de poros de forma simultánea, mientras que en el material del documento [16], el soporte de sílice presenta una porosidad bien organizada con tamaños de poros siempre inferiores a 10 nm.

55 Esta porosidad no organizada será ventajosa a priori para la difusión de iones de contaminante en la porosidad durante la absorción particularmente debido a la presencia de algunos macroporos.

En consecuencia, esta porosidad no organizada aumentará la cinética.

60 El material según la invención no presenta los inconvenientes de los materiales de la técnica anterior, satisface las exigencias anteriormente citadas y aporta una solución a los problemas planteados por los materiales de la técnica anterior.

65 Por tanto, no existe en el material según la invención un cianometalato de metal como un hexacianoferrato de metal de transición en el interior de la porosidad que pudiera ser soltado durante el tratamiento de una solución destinada a eliminar los contaminantes minerales.



Una de las propiedades más importantes del material según la invención, que es totalmente sorprendente con respecto a la técnica anterior es que después de la absorción de un contaminante mineral, como cesio radioactivo, en el interior de las nanopartículas del polímero, unido en sí mismo a un injerto orgánico químicamente fijado a la superficie de los poros del soporte, la porosidad del material según la invención pueden ser fácilmente cerrada sin que esto ocasione cualquier liberación o volatilización del contaminante como el cesio. El cierre de la porosidad, debido particularmente a que el soporte es de vidrio poroso, escogido preferentemente por su capacidad de tener su porosidad fácilmente cerrada en condiciones “suaves” y que no es de sílice, se puede realizar mediante un tratamiento en condiciones “suaves”, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico a baja temperatura o mediante un tratamiento radioactivo o incluso mediante un tratamiento químico, preferentemente en una atmósfera básica, por ejemplo, una atmósfera amoniacal, sin riesgo de liberación, particularmente de volatilización del contaminante mineral, por ejemplo, cesio.

El hecho de poder ser fácilmente la porosidad del vidrio mediante un tratamiento como se describe con anterioridad, por ejemplo, mediante un tratamiento de calentamiento, es una de las ventajas fundamentales del procedimiento según la invención. En el caso de un material que comprenda un soporte de sílice mesoporosa como el material descrito en el documento [16], no es posible cerrar la porosidad tan fácilmente.

Una vez que la porosidad es cerrada, el material según la invención puede ser utilizado directamente como matriz de confinamiento, lo que era imposible con los materiales de la técnica anterior, como el material del documento [16].

Por tanto, el material según la invención comprende generalmente una cantidad de cianometalato de metal, por ejemplo, hexacianoferrato de metal, fijada de 1 a 10% en peso, preferentemente de 2 a 3% en peso con respecto al peso del soporte, valor que contrasta con el valor de 30% para los hexacianoferratos impregnados sobre sílice de la técnica anterior.

La invención se refiere además a un procedimiento de preparación del material descrito con anterioridad en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:

- a) se prepara un soporte de vidrio mediante ataque químico selectivo de la fase borada de un vidrio de borosilicato de sodio masivo cuya composición se sitúa en la zona de segregación del diagrama de fases de  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ;
- b) se realiza la fijación química del injerto orgánico al interior de los poros del soporte de vidrio poroso;
- c) se pone en contacto el soporte de vidrio poroso, en el interior de cuyos poros está fijado el injerto orgánico, con una solución que contiene el ion  $\text{M}^{n+}$  y seguidamente se lava una o varias veces y se seca el soporte así obtenido;
- d) se pone en contacto el soporte de vidrio poroso obtenido al final de la etapa c) con una solución de un complejo de  $[\text{M}'(\text{CN})_m]^{x-}$  y seguidamente se lava una o varias veces y se seca el soporte así obtenido;
- e) se lava una o varias veces el soporte de vidrio poroso obtenido al final de la etapa d) y seguidamente se seca;
- f) se repiten eventualmente las etapas (c) a (e).

Ventajosamente, previamente al ataque químico, el vidrio de borosilicato de sodio masivo puede ser térmicamente tratado.

Ventajosamente, en ataque químico puede comprender un ataque mediante una solución ácida como una solución de ácido clorhídrico, seguido eventualmente de un ataque mediante una solución básica como una solución de sosa:

Ventajosamente, el injerto orgánico puede ser piridina y la fijación química del injerto orgánico en el interior de los poros del soporte de vidrio poroso se puede realizar poniendo en contacto el soporte de vidrio poroso con una solución, como una solución en metanol de  $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ .

Ventajosamente, la solución que contiene el ión  $\text{M}^{n+}$  puede ser una solución, como una solución en metanol, de  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$  o  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

Ventajosamente, el complejo de  $[\text{M}'(\text{CN})_m]^{x-}$  responde a la fórmula siguiente:

$(\text{Cat})_x[\text{M}'(\text{CN})_m]$ ,

en la que  $\text{M}'$ ,  $m$  y  $x$  tienen el significado proporcionado con anterioridad y  $\text{Cat}$  es un catión escogido generalmente entre cationes de metales alcalinos como  $\text{K}$  o  $\text{Na}$ , amonios cuaternarios, tetrabutilamonio (“DBA”) y fosfonios como tetrafenilfosfonio (“PPH<sub>4</sub>”).

Ventajosamente, las etapas c a e pueden ser repetidas de 1 a 4 veces.

En resumen, este procedimiento es simple, recurre a procedimientos conocidos y probados, es fiable y perfectamente reproducible, es decir, permite la preparación de un producto final cuyas características, composición y propiedades están perfectamente determinadas y no existen variaciones aleatorias.

5 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fijación de al menos un contaminante mineral contenido en una solución, en que se pone en contacto dicha solución con el material sólido nanocompuesto como se describe con anterioridad, mediante lo cual, el contaminante mineral es inmovilizado en el interior de los poros del material sólido.

10 Ventajosamente, dicha solución puede ser una solución acuosa.

Dicha solución puede ser un líquido del procedimiento o un efluente industrial.

15 Ventajosamente, dicha solución puede ser escogida entre líquidos y efluentes procedentes de la industria y de las instalaciones nucleares y de las actividades que utilizan radionúclidos.

Ventajosamente, el procedimiento se puede realizar de forma continua.

20 Ventajosamente, el material sólido compuesto que fija los contaminantes minerales puede ser acondicionado en columna.

Generalmente, dicho contaminante puede estar presente a una concentración de 0,1 picogramo a 100 mg/l.

25 Dicho contaminante puede proceder de un material o de un isótopo radioactivo de dicho metal.

Dicho contaminante puede ser escogido entre complejos aniónicos, coloides y cationes.

30 Dicho contaminante puede ser particularmente un elemento escogido entre Cs, Co, Ag, Ru, Fe y Tl y los isótopos de los mismos.

Ventajosamente, al final de la puesta en contacto, el material sólido en cuyos poros es inmovilizado el material contaminante se somete a un tratamiento para cerrar los poros.

35 Ventajosamente, el tratamiento para cerrar los poros es un tratamiento térmico realizado a una temperatura inferior a 1.000°C, por ejemplo de 600 a 850°C durante un período, por ejemplo de 5 a 30 minutos; o un tratamiento radioactivo generalmente de baja energía, realizado, por ejemplo, mediante bombardeo con iones de Kr o Ar o XI, por ejemplo, en las condiciones siguientes: 70 Me W Ar o 250 Me W Kr con una fluencia de  $2 \times 10^{10}$  a  $10 \times 10^{10}$  iones/cm<sup>2</sup>.s; o incluso un tratamiento químico realizado generalmente en una atmósfera básica como, por ejemplo  
40 una atmósfera amoniacal, realizado generalmente a temperatura ambiente durante un período, por ejemplo, de 1 a 2 horas.

Este procedimiento de fijación posee todas las ventajas intrínsecamente asociadas al material sólido según la invención, utilizado en este procedimiento y que ya se han descrito con anterioridad.

#### 45 **Breve descripción de los dibujos**

- La figura 1 muestra el diagrama de fases de SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las zonas de segregación de este diagrama.

50 - La figura 2 es un gráfico que representa el volumen de nitrógeno W<sub>0</sub> adsorbido en cm<sup>3</sup>/g) en función de P/P<sub>0</sub> en que P es la presión parcial de nitrógeno y P<sub>0</sub> es la presión máxima adsorbida durante la medición de la porosidad mediante un aparato BET.

La escala de ordenadas de la derecha se refiere a las mediciones representadas mediante □.

55 La escala de ordenadas a la izquierda se refiere las mediciones representadas por ■, ○ o ●.

La muestras son muestras de vidrio poroso preparadas a partir de la composición del ejemplo 1 que son sometidas a tratamiento térmicos ("TT") y ataques químicos ("TC") en condiciones diferentes.

60 Las mediciones representadas por ■ se realizaron sobre una muestra que no fue sometida a tratamiento térmico y que fue sometida a un ataque químico por medio de HCl 0,5 M durante 6 horas a 90°C>.

65 Las mediciones representadas por ○ se realizaron sobre una muestra a la que no fue sometida a tratamiento térmico y que fue sometida a un ataque químico por medio del HCl 0,5 M durante 24 horas a 90°C.

Las mediciones representadas por ● se realizaron sobre una muestra que fue sometida a un tratamiento durante 24 horas a 500°C y que fue sometida a un ataque químico por medio HCl 0,5 M durante 6 horas a 90°C.

5 Las mediciones representadas por □ se realizaron sobre una muestra que no fue sometida a tratamiento térmico y que fue sometida a un ataque químico por medio de HCl 0,5 M durante 6 horas a 90°C seguido de un ataque químico por medio de NaOH 1N durante 1 hora a temperatura ambiente.

10 - La figura 3 es una representación esquemática del procedimiento según la invención realizado con los injertos de  $(\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_{4m}$ .

15 - La figura 4 es un gráfico que presenta ensayos de cinética de absorción de Cs de forma discontinúa realizados con el material del ejemplo 2, a saber, un material nanocompuesto con un soporte de vidrio poroso y nanopartículas de  $\text{FeNi}(\text{CN})_6$ . La concentración de  $\text{FeNi}(\text{CN})_6$  es de 2% con respecto al peso de soporte y se utiliza 1 g de material/l de solución.

En ordenadas se recoge la concentración de Cs en la solución ( en % con respecto a la concentración inicial) y en abscisas se recoge el tiempo (hora).

## 20 Descripción detallada de modos de realización particulares

La invención se describirá más en detalle en lo que sigue haciendo referencia en particular al procedimiento de preparación.

25 La primera etapa de este procedimiento consiste en la preparación de un soporte de vidrio poroso.

Se debe precisar en primer lugar que el término “poroso”, como se utiliza en la presente memoria descriptiva en relación con el soporte, significa que este soporte contiene poros o espacios vacíos.

30 En consecuencia, la densidad de este soporte poroso es inferior a la densidad teórica del soporte no poroso que es calificado como material masivo.

35 Los poros pueden estar asociados o aislados, pero en el soporte poroso según la invención, la mayoría de los poros están asociados en comunicación. Se habla entonces de porosidad abierta o poros interconectados.

Generalmente, en el soporte de vidrio poroso de la invención, los poros son percolantes que conectan una primera superficie de dicho soporte a una segunda superficie principal de dicho soporte.

40 En el contexto de la invención, un soporte es generalmente considerado como poroso cuando su densidad es como máximo de aproximadamente 95% de su densidad teórica.

45 Preferentemente, este soporte de vidrio es un soporte que es preparado mediante un ataque químico de un vidrio de borosilicato de sodio masivo de partida cuya composición se sitúa en la zona de segregación del diagrama de fases de  $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ .

Esta composición se proporciona en todas las tablas termodinámicas de vidrios y, por tanto, puede ser determinada muy fácil y rápidamente por un experto en la técnica.

50 Se podrá hacer referencia, por ejemplo, al esquema de la figura 1, extraído de la publicación “Techniques de l'ingénieur”, 10 de julio de 2001, parte Verres AF3600, redactada por Jean PHALIPPOU.

En este esquema, las zonas de segregación son las zonas B y D y colocan según a invención preferentemente en la zona D.

55 Mediante “vidrio masivo” se entiende que este vidrio de partida no presenta o casi no presenta porosidad y que esta porosidad es precisamente creada mediante ataque químico.

60 La elaboración de este vidrio se realiza generalmente pesando en primer lugar los polvos de óxidos o de precursores de óxidos como carbonatos en las proporciones deseadas que permitirán obtener un vidrio que tenga la composición buscada, que se sitúa en el caso de un vidrio borosilicatado en la zona de segregación del diagrama de fases de  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ . La composición de vidrio se escoge igualmente de forma general de manera que la porosidad del sustrato de vidrio poroso pueda ser fácilmente cerrada sin que sus propiedades químicas y mecánicas se vean afectadas y sin utilizar temperaturas elevadas.

65 Estos polvos seguidamente se mezclan íntimamente y la mezcla de los polvos se coloca en un crisol, por ejemplo de platino rodeado, que se dispone en un dispositivo de calentamiento adecuado como un horno de muflas.

- La fusión de la mezcla de polvos para proporcionar vidrio fundido se realiza generalmente a una temperatura denominada temperatura de elaboración del vidrio que se sitúa generalmente en el intervalo de 1.300°C a 1.550°C. Esta temperatura de elaboración se alcanza generalmente efectuando varios tramos de elevaciones de la temperatura desde la temperatura ambiente, y observando las plataformas de temperatura de duración variable entre estos tramos. La plataforma final a la temperatura de elaboración, por ejemplo de 1480°C, puede tener una duración de 1 a 4 horas, por ejemplo de 2 horas.
- Generalmente, el vidrio fundido es seguidamente extendido, por ejemplo, sobre una placa, enfriado hasta su solidificación y seguidamente troceado. Los trozos de vidrio triturados se colocan seguidamente de nuevo en el crisol y se funden nuevamente llevándolos a la temperatura de elaboración definida con anterioridad. Generalmente, se introduce directamente el crisol que contiene los trozos de vidrio triturados directamente en el horno que ya ha sido llevado a la temperatura de elaboración y se mantiene esta temperatura, por ejemplo, de 1480°C, durante un período suficiente, generalmente de 10 a 60 minutos, por ejemplo, 30 minutos para que el vidrio en fusión sea homogéneo.
- El vidrio fundido seguidamente es de nuevo extendido, por ejemplo, sobre una placa, o extendido a continuación en un molde si se desea una forma específica y seguidamente se enfría hasta su solidificación.
- Eventualmente cuando el vidrio ha sido extendido sobre una placa se puede llevar seguidamente a la forma deseada, por ejemplo, el vidrio puede ser nuevamente troceado y seguidamente triturado más finamente, por ejemplo, por medio de un triturador vibratorio si se desea preparar un polvo de granulometría más fina.
- El soporte de vidrio puede adoptar todas las clases de formas.
- El soporte se puede presentar por tanto en la forma de partículas como esferas (bolitas), fibras, tubos o placas.
- El tamaño de soporte puede variar igualmente dentro amplios límites.
- Ventajosamente, el soporte se puede presentar en la forma de partículas que forman un polvo y puede tener una granulometría (tamaño de partículas de 10 a 500 µm. El tamaño de partículas se define por su dimensión mayor que es su diámetro en el caso de esferas o esferoides.
- El procedimiento de elaboración del vidrio, descrito con anterioridad, puede ser fácilmente adaptado según la forma y/o el tamaño del soporte de vidrio que se desea preparar.
- A continuación de la elaboración de vidrio y previamente al ataque químico, el vidrio puede ser sometido igualmente a uno o varios tratamientos térmicos de temperaturas y duraciones variables.
- Este o estos tratamiento(s) térmico(s) puede(n) ser realizado(s) antes y/o después del troceado. Por tanto, si se desea mantener la integridad de la forma del vidrio, se realiza el o los tratamiento(s) térmico(s) antes del troceado y si no se realiza(n) después del troceado, por lo que el tiempo de tratamiento(s) térmico(s) es diferente. Igualmente, es posible realizar uno o varios tratamiento(s) térmico(s) antes del troceado y uno o varios tratamiento(s) térmico(s) después del troceado.
- Este o estos tratamiento(s) térmico(s) tiene(n) como objetivo agrandar las zonas boratadas y, por tanto, hacer variar el tamaño y la morfología de los poros en el vidrio poroso final.
- Este (o estos) tratamiento(s) térmico(s) se realiza(n) generalmente a una temperatura que es la temperatura de crecimiento de las zonas segregadas y que se sitúa generalmente entre la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y la temperatura de transición vítrea + 350°C como máximo. La(s) duración(es) de este (o estos) tratamiento(s) térmico(s) es (o son) muy variable(s) y puede(n) llegar hasta varios días según la temperatura de tratamiento.
- Por tanto, el(o los) tratamiento(s) térmico(s) se puede(n) realizar a una temperatura entre T<sub>g</sub> y T<sub>g</sub> + 350 durante un período de 6 a 96 horas.
- Después de este (o estos) tratamiento(s) térmico(s) eventual(s) se realiza el ataque químico que es necesario para obtener la porosidad en el interior del vidrio.
- El ataque químico comprende generalmente un ataque mediante una solución ácida como una solución de ácido clorhídrico, por ejemplo a una concentración de 0,5 mol/l, seguido eventualmente de un ataque mediante una solución básica, como una solución de sosa, por ejemplo, a una concentración de 1 mol/l.
- El ataque ácido tiene generalmente una duración de 2 a 48 horas, por ejemplo de 6 horas a 24 horas y se realiza generalmente a una temperatura de 50 a 120°C, por ejemplo, 90°C.
- El ataque básico opcionalmente tiene generalmente una duración de uno a 3 horas, por ejemplo 1 hora y se realiza

generalmente a temperatura ambiente.

Generalmente, el soporte poroso así elaborado se lava, por ejemplo, mediante ultra-pura, una o varias veces, seguidamente se seca, por ejemplo, en una estufa a una temperatura de 120°C durante 24 horas.

5 El soporte puede tener una superficie específica de 10 a 500 m<sup>2</sup>/g, preferentemente, de 50 a 150 m<sup>2</sup>/g medida mediante BET.

10 La porosidad del soporte puede variar igualmente dentro de amplios límites generalmente de 25 a 50%.

El soporte preparado mediante el procedimiento según la invención puede que presente un solo tipo de porosidad, por ejemplo, una microporosidad, una mesoporosidad o una macroporosidad.

15 También, el soporte preparado mediante el procedimiento de la invención puede presentar simultáneamente varios tipos de porosidad escogida, por ejemplo, entre una microporosidad (tamaño de los poros, por ejemplo, diámetro, generalmente inferior a 2 nm), una mesoporosidad (tamaño de los soportes (por ejemplo, diámetro, de 2 a 20 nm) o una macroporosidad (tamaño de los poros, por ejemplo, diámetro superior a 20 nm, por ejemplo, hasta 100 nm).

20 El tamaño medio de los poros, que es su diámetro medio en el caso de poros de sección circular, es generalmente de 2 a 120 nm.

Se puede hacer variar la porosidad y el tamaño de los poros y controlar la perfectamente modificando las condiciones de los tratamientos térmicos eventuales y del o de los ataque(s) químico(s).

25 Por tanto, como se muestra en la figura 2, las condiciones de tratamiento térmico y de ataque ácido pueden conducir a porosidades muy diferentes.

Se observa así:

30 - una microporosidad, por ejemplo, para una muestra sin tratamiento térmico y que ha sido sometida a un ataque de 6 horas en HCl 0,5 M a 90°C (superficie específica de 164 m<sup>2</sup>/g).

35 - una microporosidad y una mesoporosidad, por ejemplo, para una muestra sin tratamiento térmico y que ha sido sometido a un ataque de 24 horas en HCl 0,5 M a 90°C (superficie específica de 146 m<sup>2</sup>/g).

- una mesoporosidad, por ejemplo, para una muestra con un tratamiento térmico de 24 horas a 540°C y seguidamente un ataque químico de 6 horas en HCl 0,5 M a 90°C (muestra del ejemplo 1, superficie específica de 65 m<sup>2</sup>/g).

40 - una macroporosidad, por ejemplo, para una muestra sin tratamiento térmico con un ataque químico de 6 horas en HCl 0,5 M a 90°C seguido de un ataque básico en NaOH 1 M durante 1 hora a temperatura ambiente (superficie específica de 69 m<sup>2</sup>/g).

45 El soporte de vidrio poroso según la invención tiene paredes de poros que pueden ser calificadas de "gruesas", a saber, generalmente con un grosor de 10 a 60 nm, que es mucho más elevada que las paredes, muros, poros de sílices mesoporosas del documento [16] (2 a 3 nm) y que aumentan grandemente la resistencia mecánica.

50 Las etapas que se describirán seguidamente para la fijación química del injerto orgánico y la preparación de las nanopartículas de un polímero de coordinación con ligandos CN unidos a injertos en el interior de los poros del soporte son sensiblemente análogas a las del procedimiento descrito en el documento de Folch et al. [16] con la diferencia no obstante de que en este documento el soporte poroso es de sílice mesoporosa y no de vidrio. Por tanto, se podrá hacer referencia a este documento en lo que se refiere particularmente a los reactivos y condiciones operatorias utilizados en estas etapas pero también para la descripción de las nanopartículas y de su unión a la superficie de los poros por medio del injerto.

55 Se realiza seguidamente la fijación química del injerto orgánico en el interior de los poros del soporte del vidrio poroso. Esta etapa puede ser denominada también etapa de funcionalización (véase la figura 3).

60 El injerto orgánico comprende un grupo orgánico, que se puede denominar grupo funcional de anclaje de las nanopartículas.

Un grupo funcional de anclaje de las nanopartículas es un grupo adecuado para formar un enlace organometálico con el catión M<sup>n+</sup>.

65 Ejemplos de estos grupos orgánicos han sido ya citados con anterioridad. Un grupo orgánico preferido es piridina, como se representa en la figura 3.

El grupo orgánico puede estar unido directamente al soporte de vidrio poroso, pero generalmente está unido, químicamente fijado a este soporte por medio de un brazo, grupo de enlace y de un grupo de anclaje fijado, químicamente unido, generalmente mediante un enlace covalente al soporte de vidrio poroso.

5 Por tanto, el injerto comprende generalmente un grupo de enlace como un grupo al menos lineal de 2 a 6 átomos de carbono como un grupo  $-(CH_2)_2-$  (véase la figura 3) que conecta dicho grupo orgánico, también denominado grupo funcional de anclaje a un grupo que asegure el anclaje covalente del injerto a la superficie de los poros del soporte de vidrio. En el caso de un vidrio cuya superficie esté constituida esencialmente por sílice, este grupo que asegura el anclaje covalente del injerto, es, por ejemplo, un grupo SiO unido a los grupos silanoles de la superficie del vidrio.

15 Para obtener la fijación del injerto a la superficie de las paredes de los poros del soporte de vidrio poroso, se pone en contacto por tanto, este soporte con un compuesto que comprende dicho grupo funcional de anclaje, un grupo de anclaje capaz de unirse químicamente, generalmente por covalencia, a la superficie de vidrio y eventualmente un grupo de enlace que conecta dicho grupo funcional de anclaje al grupo de anclaje que asegura la fijación, generalmente por covalencia del injerto a la superficie de las paredes de los poros.

20 Este grupo de anclaje puede ser escogido, por ejemplo, entre grupos trialcoxilano que reacciona con los grupos silanoles que pueden estar presentes en la superficie del vidrio.

Por tanto, en el caso de la piridina, se puede poner en contacto el soporte en vidrio poroso con una solución de  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C_5H_4N$  en un disolvente. Un disolvente preferido es el tolueno. El disolvente se lleva generalmente a reflujo y el período de puesta en contacto es generalmente de 12 a 48 horas, por ejemplo de 24 horas.

25 Al final de esta etapa, se obtiene así un soporte de vidrio poroso funcionalizado con grupos orgánicos como grupos piridinos (véase la figura 3).

Se procede seguidamente al crecimiento en el interior de los poros del soporte de vidrio poroso de nanopartículas de un polímero de coordinación metálica con ligandos CN.

30 Este crecimiento se realiza en dos etapas sucesivas, eventualmente repetidas.

Se comienza poniendo en contacto el soporte de vidrio poroso en el interior de los poros al que está fijado el injerto orgánico con una solución que contiene el ión  $M^{n+}$  generalmente en forma de una sal metálica.

35 Esta solución es una solución en un disolvente escogido generalmente entre agua, alcoholes y mezclas de agua y uno o varios alcoholes.

El disolvente preferido es metanol.

40 La sal de metal contenida en esta solución es una sal cuyo metal es generalmente escogido entre metales susceptibles de proporcionar un cianometalato de este metal, como un hexacianoferrato de este metal, que sea insoluble.

45 Este metal puede ser escogido entre todos los metales de transición, por ejemplo, entre el cobre, cobalto, zinc, cadmio, níquel, hierro etc.

El níquel, el hierro y el cobalto son preferidos y el ion  $M^{n+}$  podrá ser escogido por tanto entre  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Co^{2+}$ .

50 La sal de metal puede ser, por ejemplo, un nitrato, un sulfato, un cloruro, un acetato, eventualmente hidratado. Uno de estos metales a una concentración en la solución preferentemente de 0,01 a 1 mol/l, preferentemente incluso de 0,02 a 0,05 mol/l.

La cantidad de sal utilizada además es preferentemente de aproximadamente 0,4 mmol/g de soporte tratado.

55 Ventajosamente, la solución que contiene el ion  $M^{n+}$  puede ser una solución en agua o en un alcohol como metanol, o una solución en una mezcla de agua y uno o varios alcohol(es).

60 Ventajosamente, esta solución que contiene el ión  $M^{n+}$  puede ser una solución como una solución en metanol de  $[M(H_2O)_6]Cl_2$  en que M es preferentemente Ni, Fe o Co, o  $[M(H_2O)_6]Cl_3$  en que M es Fe.

La puesta en contacto que se puede calificar también de impregnación del soporte se efectúa en general a temperatura ambiente, preferentemente bajo agitación, y su duración es generalmente de 20 a 24 horas.

65 Al final de esta puesta en contacto, se obtiene un soporte sólido en el que los cationes  $M^{n+}$  están unidos mediante un enlace organometálico a los grupos funcionales de anclaje del injerto. Por tanto, en el caso de la piridina (véase la

figura 3) el enlace se establece entre el nitrógeno del ciclo y el catión  $M^{n+}$ . Se separa seguidamente el producto sólido obtenido, por ejemplo, en forma de polvo, por ejemplo, mediante filtración.

5 Seguidamente se lava una o varias veces, por ejemplo, uno a tres veces el producto separado, preferentemente con el mismo disolvente que el disolvente de la solución de  $M^{n+}$ , como el metanol.

Esta operación de lavado permite eliminar la sal de metal en exceso y obtener un producto estable a la composición perfectamente definido.

10 Se efectúa seguidamente una etapa de secado generalmente a temperatura ambiente y bajo vacío durante un período de 6 a 48 horas, por ejemplo de 24 horas. De forma general, el secado se continúa hasta que la masa del soporte permanece sensiblemente constante.

15 Se pone seguidamente en contacto el soporte de vidrio poroso que ha reaccionado con el catión de metal  $M^{n+}$ , como se describió anteriormente, con una solución de un complejo (que se puede denominar eventualmente sal) de  $[M'(CN)_m]^{x-}$ , por ejemplo,  $[M'(CN)_m]^{3-}$ .

20 Esta solución es una solución en un disolvente escogido entre agua, alcoholes y mezclas de agua y uno o varios alcohol(es).

El disolvente preferido es metanol.

25 La puesta en contacto que se puede calificar también de impregnación del soporte, se efectúa en general a temperatura ambiente, preferentemente bajo agitación, y su duración es generalmente de 20 a 48 horas, por ejemplo, 24 horas.

Este complejo responde generalmente a la fórmula siguiente:

30  $(Cat)_x [M'(CN)_m]$ ,

en la que  $M'$ ,  $m$  y  $x$  tienen el significado proporcionado con anterioridad y  $Cat$  es un catión escogido generalmente entre cationes de metales alcalinos como  $K$  o  $Na$ , amonios cuaternario como tetrabutilamonio ("TBA") y fosfonios como tetrafenilfosfonio ("PPh<sub>4</sub>"). Los complejos preferidos son complejos de fórmula  $[N(C_4H_9)_4]_x [M'(CN)_m]$ .

35 Los complejos que son incluso preferidos son complejos de fórmula  $[N(C_4H_9)_4]_3 [M'(CN)_m]$  como  $[N(C_4H_9)_4]_3 [Fe(CN)_6]$ ,  $[N(C_4H_9)_4]_3 [Mo(CN)_6]$ , y  $[N(C_4H_9)_4]_3 [Co(CN)_6]$ .

40 La solución, por ejemplo, metanólica de complejo o sal utilizada tiene una concentración variable, es decir, que la concentración de sal o de complejo es generalmente de 0,01 a 1 mol/l, preferentemente de 0,02 a 0,05 mol/l.

Por otra parte, la solución de sal o de complejo de  $[M'(CN)_m]^{x-}$  utilizada se prepara de forma que la relación en peso de sal o de complejo respecto a la cantidad de soporte de impregnación esencialmente constituido del soporte de vidrio poroso inicial sea preferentemente de 5 a 20%.

45 Se obtiene así la fijación de la parte aniónica  $[M'(CN)_m]^{x-}$ , por ejemplo  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  de sal o de complejo sobre los cationes  $M^{n+}$  (véase la figura 3), esta fijación se hace mediante la formación de enlaces de tipo covalente que son relativamente fuertes según el medio y esta fijación es generalmente cuantitativa, es decir, que todos los cationes  $M^{n+}$  reaccionan. Por tanto, la fijación no presenta ningún carácter aleatorio.

50 Al final de esta puesta en contacto, se separa el producto sólido obtenido, por ejemplo, en forma de polvo, por ejemplo, por filtración.

Se lava seguidamente una o varias veces, por ejemplo, uno a tres veces, el producto separado, preferentemente con el mismo disolvente que el disolvente de la solución de sal o de complejo como el metanol.

55 Esta operación de lavado tiene como objetivo eliminar las sales y los complejos de  $[M'(CN)_m]^{x-}$  que no han sido fijados sobre los cationes  $M^{n+}$  y permite obtener un material nanocompuesto que fija los contaminantes minerales en los que ya no existe  $[M'(CN)_m]^{x-}$  libre, no unido, que puede ser desechado.

60 Las etapas de puesta en contacto del soporte de vidrio poroso con el catión de metal  $M^{n+}$ . A continuación de la puesta en contacto del soporte de vidrio poroso con una solución de una sal o de un complejo de  $[M'(CN)_m]^{x-}$ , por ejemplo  $[M'(CN)_m]^{3-}$  pueden ser efectuadas solamente una vez o pueden ser repetidas de uno a cuatro veces (véase la figura 3), y se puede regular así perfectamente el tamaño de las nanopartículas.

65 El contenido en peso de fijador mineral, es decir de hexacianoferrato de metal insoluble fijado sobre el polímero de intercambio de cationes es generalmente de 1 a 10%, por ejemplo de 3%, con respecto al peso de soporte de vidrio

poroso.

El material sólido nanocompuesto fijador de contaminantes minerales según la invención puede ser utilizado particularmente, pero no exclusivamente en un procedimiento de fijación de al menos un contaminante mineral, por ejemplo, un catión metálico contenido en una solución, en el que dicha solución se pone en contacto con dicho material sólido compuesto fijador de contaminantes minerales.

Los materiales según la invención, debido a sus excelentes propiedades como una excelente capacidad de intercambio, una excelente selectividad y una velocidad de reacción elevada, son particularmente convenientes para este uso.

Esta excelente eficacia se obtiene con cantidades reducidas de fijador minerales como hexacianoferrato insoluble.

Además, las excelentes propiedades de contenido y estabilidad mecánicas del material según la invención resultan de su estructura específica que permite su acondicionamiento en columna y la utilización de forma continua del procedimiento de fijación, por ejemplo, en lecho fluidizado, que puede estar fácilmente integrado en una instalación existente, por ejemplo, mediante una cadena o una línea de tratamiento que comprenda varias etapas.

Las soluciones que pueden ser tratadas mediante el procedimiento de la invención y con el material sólido compuesto fijador de contaminantes minerales según la invención son muy variadas, y pueden contener incluso, por ejemplo, agentes corrosivos, ácidos u otros, debido a la excelente estabilidad química del material según la invención.

El material según la invención es utilizable en particular en una amplia gama de pH. Por ejemplo, se podrán tratar soluciones acuosas nítricas con una concentración, por ejemplo, de 0,1 a 3 M, soluciones ácidas o neutras hasta un pH 8, etc. El contaminante mineral susceptible de ser fijado en el procedimiento según la invención puede ser cualquier contaminante mineral, es decir, por ejemplo, cualquier contaminante procedente (o basado) de un metal o un isótopo, preferentemente un isótopo radioactivo de este metal, susceptible de encontrarse en solución.

Este contaminante se escoge preferentemente entre complejos aniónicos, coloides, cationes y sus mezclas.

Se trata preferentemente de un contaminante como un catión procedente de un elemento escogido entre Tl, Fe, Cs, Co, Ru, Ag, etc. y los isótopos, en particular los isótopos radioactivos de estos, entre los cuales se pueden citar  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{55-59}\text{Fe}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{103,105,105,107}\text{Ru}$ . El catión metálico es en particular el cesio  $\text{Cs}^+$  o el talio  $\text{Tl}^{2+}$ .

El complejo aniónico es, por ejemplo,  $\text{RuO}_4^{2-}$ .

Una utilización preferida del material según la invención es la fijación de cesio que contribuye en gran parte a la actividad gamma de los líquidos de la industria nuclear y que es fijado selectivamente mediante hexacianoferratos.

La concentración del o de los contaminantes(s) como el o los catión(es) puede variar dentro de grandes límites: por ejemplo, puede ser para cada uno de estos de 0,1 picogramo a 100 mg/l, preferentemente de 0,01 mg/l a 10  $\mu\text{g/l}$ .

La solución que va a ser tratada mediante el procedimiento según la invención es preferentemente una solución acuosa que puede contener, además del o de los contaminante(s) como el o los catión(es) que va(n) a ser fijado(s), otras sales en solución como  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{LiNO}_3$  o incluso  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  o cualquier otra sal soluble del metal alcalino o alcalinotérreo a una concentración que puede alcanzar hasta 2 moles/l. La solución puede contener también como se indicó con anterioridad, ácidos, bases o incluso compuestos orgánicos.

La solución a ser tratada puede ser igualmente una solución en un disolvente orgánico como etanol (alcohol absoluto), acetona u otro, en una mezcla de estos disolventes orgánicos o en una mezcla de agua y uno o varios de estos disolventes orgánicos miscibles con agua.

El material según la invención presenta por tanto la ventaja de poder tratar soluciones que no pueden ser tratadas con resinas orgánicas.

Esta solución puede consistir en un líquido de procedimiento o en una materia efluente industrial u otra que puede proceder en particular de la industria y de instalaciones nucleares o cualquier otra actividad asociada a la nuclear.

Entre los líquidos y materiales efluentes diversos de la industria nuclear, las instalaciones nucleares y de las actividades que utilizan radionúclidos que pueden ser tratados mediante el procedimiento de la invención se pueden citar, por ejemplo, las aguas de refrigeración de las centrales y todas las materias efluentes diversas que entran en contacto con radioisótopos como todas las aguas de lavado, las soluciones de regeneración de resinas, etc.

No obstante, es evidente que el procedimiento según la invención puede ser utilizado igualmente en otros campos



de actividades, industrias u otras no nucleares.

Por tanto, los hexacianoferratos fijan selectivamente el talio y esta propiedad podría ser utilizada en la depuración de materias efluentes de sementeras para reducir o suprimir los residuos y emisiones de este elemento que es un veneno violento.

Se ha observado que el procedimiento de fijación según la invención es aprovechado preferentemente de forma continua y el material nanocompuesto según la invención, preferentemente en forma de partículas, que está entonces acondicionado, por ejemplo, en forma de columna, formando preferentemente el material un lecho fluidizado cuya fluidización es asegurado mediante la solución que va a ser tratada, pero el procedimiento de fijación puede ponerse en práctica también de forma discontinua, en modo "batch" siendo realizada entonces la puesta en contacto del material intercambiador y la solución preferentemente bajo agitación. El acondicionamiento en columna permite tratar de forma continua cantidades considerables de solución, con un elevado caudal de las mismas.

El tiempo de contacto de la solución que va a ser tratada con el material según la invención es variable y puede ser, por ejemplo, de 1 minuto a 1 hora para un funcionamiento continuo y, por ejemplo, de 10 minutos a 25 horas, preferentemente de 10 minutos a 24 horas, para un funcionamiento en discontinuo.

Al final del procedimiento de fijación, los contaminantes que se encuentran en solución, como los cationes, son inmovilizados en el material sólido nanocompuesto fijador (intercambiador según la invención mediante absorción, es decir, mediante intercambio iónico o absorción en el interior de las nanopartículas en las estructura de las nanopartículas, que están químicamente unidas entre ellas a la superficie de las paredes de los poros del soporte de vidrio.

La porosidad del material según la invención, debido a que está esencialmente constituido por vidrio y puede ser fácilmente cerrado mediante un tratamiento realizado en condiciones "suaves", es decir, que no provoca ninguna modificación de sus propiedades mecánicas y químicas y sobretodo ninguna liberación, ni escape de sales del contaminante inmovilizado como el cesio, por ejemplo, por volatilización del mismo.

Este tratamiento que permite cerrar los poros del material según la invención en los que están incluidos los contaminantes, puede ser realizado aplicando al material una restricción, "estrés" exterior que puede ser una "estrés térmico", radioactivo, químico u otro.

En el caso de que se realice un tratamiento térmico, este se realiza a baja temperatura, a saber, generalmente a una temperatura inferior a 1000°C, por ejemplo de 600 a 850°C, particularmente de 800°C, durante un período, por ejemplo de 5 a 30 minutos, por ejemplo de 6 minutos. Este tratamiento se realiza a una temperatura que es netamente inferior a las temperaturas utilizadas para la vitrificación de los soportes porosos, particularmente de sílice de la técnica anterior, lo que supone una volatilización de contaminantes como el cesio. Según la invención, este tratamiento térmico no provoca la vitrificación del soporte sino un simple cierre de los poros de este que se demuestra por la disminución de la superficie específica.

En el caso de que se realice un tratamiento por irradiación del sustrato como este es generalmente un tratamiento de "baja energía" realizado, por ejemplo, mediante bombardeo con iones de AR, KR o XE, por ejemplo, en las condiciones siguientes: 70 MeV Ar o 250 MeV Kr con una fluencia de  $2 \times 10^{10}$  a  $10 \times 10^{10}$  iones/cm<sup>2</sup>.s

En el caso de que el cierre de la porosidad se haga mediante un tratamiento químico, se utiliza generalmente una atmósfera básica, como por ejemplo, una atmósfera amoniacal, generalmente a temperatura ambiente durante un período, por ejemplo de 1 a varias horas, preferentemente de 1 a 12 horas.

El material sólido nanocompuesto según la invención cuya porosidad ha sido cerrada, puede ser directamente almacenado, ya que sus estabildades mecánicas y químicas muy elevadas y su naturaleza esencialmente mineral permiten este almacenamiento sin que se produzca degradación del conducto que conduzca a emanaciones de hidrógeno.

No obstante, puede ser eventualmente necesario en ciertos casos efectuar ensayos de lixiviación.

En el material sólido según la invención cuya porosidad ha sido cerrada, se puede decir que se tiene una encapsulación del contaminante como Cs en un vidrio.

El material según la invención por tanto puede ser utilizado directamente, mediante un tratamiento simple de cierre de los poros, como matriz que los incluye, de forma segura y fiable, sin ningún riesgo de escape o liberación del contaminante inmovilizado como cesio, lo que era imposible con los materiales de la técnica anterior que necesitan en aras a su confinamiento tratamientos, por ejemplo de vitrificación, realizados a temperatura elevada, que provocan la liberación de los contaminantes, en particular del cesio, por volatilización.

El material según la invención y el procedimiento de fijación que lo pone en práctica aportan una solución a los

problemas esenciales no resueltos presentados por todos los materiales y procedimientos de la técnica anterior que sean particularmente masivos o materiales compuestos.

5 La invención se describirá seguidamente haciendo referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados con carácter ilustrativo y no limitativo.

Los ejemplos 1 a 4 que siguen, se sintetizaron en primer lugar polvos de vidrios porosos mediante segregación controlada (Ejemplo 1) seguida de ataque químico y seguidamente se realiza un injertado y un crecimiento de las partículas de níquel-ferrocianuro en estos vidrios porosos (Ejemplo 2).

10 Seguidamente se realizaron ensayos de extracción del cesio a partir de una solución con elevado contenido de nitrato de sodio utilizando los polvos así obtenidos (ejemplo 3).

15 Finalmente, se efectuaron ensayos de cierre de la porosidad de estos polvos con el fin de transformarlos en un material masivo que sirva de matriz para el acondicionamiento del Cs así atrapado (Ejemplo 4).

El modo operatorio para estas cuatro etapas es el siguiente:

### 20 **Ejemplo 1. Síntesis de vidrios porosos**

La composición de vidrio de partida es de SiO<sub>2</sub> 75% en moles; Na<sub>2</sub>O 5% en moles; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20% en moles. Los precursores utilizados son, respectivamente polvos comerciales de SiO<sub>2</sub> (Sifraco®), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Prolabo®) y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Prolabo®).

25 Para obtener un lote de 100 g de vidrio, se efectúa una pesada de 72,58 g de polvo de SiO<sub>2</sub>, 8,53 g de polvo de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 39,86 g de polvo de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. La sílice y el carbonato de sodio se calientan previamente a una temperatura de 250°C, con el fin de separar cualquier resto de agua residual.

30 Después de esta pesada, estos polvos se mezclan íntimamente y seguidamente se colocan en un crisol de platino rodeado y se colocan en un horno de muflas.

Para realizar una síntesis del vidrio, se realiza en primer lugar un tratamiento térmico según el ciclo siguiente:

35 - se efectúa una elevación de la temperatura a razón de 100°C/h desde la temperatura ambiente hasta 150°C y seguidamente se observa una situación de plataforma de dos horas a esta temperatura;

- se efectúa una elevación de la temperatura a razón de 50°C/h hasta 300°C, seguidamente se observa una situación de plataforma dos horas a esta temperatura;

40 - se efectúa una subida de la temperatura a razón de 150°C/h hasta 1.200°C, seguidamente otra subida de la temperatura a 400°C/h hasta 1.480°C y se observa una situación de plataforma de 1 hora a esta temperatura.

Al final de este primer tratamiento térmico, el vidrio fundido es extendido sobre una placa y seguidamente troceado con un martillo.

45 Los trozos de vidrio troceados se colocan seguidamente en un crisol y se introducen directamente en el horno llevado a 1.480°C y esta temperatura se mantiene durante 30 minutos para una buena homogeneización.

50 Finalmente, el vidrio fundido es nuevamente extendido sobre una placa, troceado con un martillo y triturado finamente por medio de un triturador vibratorio.

El polvo obtenido tiene granos con un tamaño inferior a 125 µm.

55 Para un vidrio tratado térmicamente durante 24 horas a 540°C, se realizó el ataque químico siguiente: 3 g del polvo obtenido se colocan en un dispositivo Savillex® (se trata de un recipiente de teflón hermético) con 30 ml de una solución de HCl, a una concentración de 0,5 mol/l.

60 Este dispositivo "Savillex®" se coloca seguidamente durante 6 horas en una estufa a 90°C. Después de este ataque químico el polvo es seguidamente filtrado y seguidamente lavado con agua ultra-pura varias veces y seguidamente se seca en la estufa a 120°C durante 24 horas. Seguidamente se realiza una medición de la superficie específica y la porosidad mediante un aparato BET.

65 Se obtiene una muestra microporosa (con aproximadamente 7 m<sup>2</sup>/g de microporosidad) y mesoporosa con una superficie específica de 65 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poros de 8 nm.

### **Ejemplo 2. Injertado y síntesis de nanopartículas de hexacianoferrato de níquel en vidrio poroso**

El injertado de  $-(\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  en el interior de los poros de vidrio se preparado en el ejemplo 1 se hace llevando a reflujo el polvo de vidrio poroso en tolueno en presencia del compuesto orgánico  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  durante una noche.

5 Seguidamente, se colocan 2 g del polvo de vidrio así injertado en una solución de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $3,65 \times 10^{-2}$  M en metanol.

Esta mezcla se agita durante una noche a temperatura ambiente.

10 Después de la filtración, el polvo se lava varias veces con metanol, seguidamente se seca a vacío a temperatura ambiente durante 24 horas.

15 En un segundo momento, el polvo así obtenido se lleva a una solución de metanol con  $2,5 \cdot 10^{-2}$  del complejo  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . La mezcla se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. El polvo seguidamente se filtra, se lava varias veces en metanol y se seca bajo vacío. Estos tratamientos primeramente con las sales metálicas y seguidamente con los precursores de cianometalatos se repiten una segunda vez.

20 Los análisis químicos del polvo así obtenido muestran un contenido de Fe de aproximadamente 2% en peso.

### Ejemplo 3. Fijación del cesio

Los polvos de vidrio injertados elaborados en el ejemplo 2 son seguidamente ensayados en cuanto a la fijación de Cs (véase la figura 4).

25 La solución utilizada para estos ensayos contiene  $\text{NaNO}_3$  a 0,1 mol/l y el pH está comprendido entre 7 y 8. El contenido considerable de nitrato de sodio es necesario para simular correctamente la fuerza iónica de las soluciones reales industriales.

30 En un volumen de 50 ml de esta solución se introducen 4,4 g de  $\text{CsNO}_3$  (que proporciona una concentración de 60,2 mg/l) 50 mg de vidrio poroso injertado obtenido como en el ejemplo 2 (es decir, 1 g de vidrio poroso injertado por l de solución).

35 La concentración inicial ( $C_i$ ) de Cs medido es de 60,2 mg/l.

El conjunto se agita durante 25 horas a temperatura ambiente. Después de la filtración, la solución se analiza mediante cromatografía iónica.

40 Después de esta etapa de filtración, se analiza la solución residual.

La concentración final ( $C_f$ ) de cesio medido es de 44,3 mg/l.

El factor de descontaminación ( $K_d$ ) se calcula así:

$$45 \quad K_d = (C_i - C_f)/C_f \times V_{\text{sol}}/\text{soporte}$$

Por tanto, este factor es igual a 372 ml/g en este ejemplo.

50 En este ejemplo, se injertan 20 mg de Fe por gramo de vidrio y se fijaron 16,5 mg de Cs por gramo de vidrio.

### Ejemplo 4. Cierre de la porosidad

El cierre de la porosidad con el fin de confinar el cesio así atrapado se hace mediante un tratamiento térmico de 5 a 10 minutos a 800°C.

55 Por ejemplo, un tratamiento térmico de la muestra porosa de 6 minutos a 800°C hace disminuir la superficie específica de una muestra tratada térmicamente 24 horas a 540°C, seguidamente de forma química con HCl 0,5 M durante 24 horas de una superficie específica de 73 m<sup>2</sup>/g a una superficie específica de 19 m<sup>2</sup>/g, lo que demuestra el cierre de los poros.

### 60 Referencias

[1] J. Lehto, L Szirtes, "Effects of gamma irradiation on cobalt hexacyanoferrate (II) ion exchangers", Radiât. Phys . Chem. 43, (1994), 261-264.

65 [2] H. Loewenschuss, "Métal ferrocyanide complexes for the decontamination of caesium from aqueous radioactive

waste", *Radioactive waste management* 2, (1982), 327-341.

[3] Mimura et al. J., *Nucl. Sci Technol.*, 34, (1997), 484, y 34, (1997), 607.

5 [4] E. H. Tusa, A. Paavola, R. Harjula, J. Lehto, "Industrial scale removal of césium with hexacyanoferrate exchanger - Process realization and test run", *Nuclear Technology*, 107, (1994), 279.

10 [5] R. Harjula, J. Lehto, A. Paajanen, L. Brodtkin, E. Tusa, "Removal of radioactive césium from nuclear waste solutions with the transition métal hexacyanoferrate ion exchanger CsTreat", *Nuclear Science and Engineering*, 137, (2001). 206-214.

[6] R. Harjula, J. Lehto, A. Paajanen, E. Tusa, P. Yarnell, "Use inorganic ion exchange materials as precoat filters for nuclear waste effluent treatment", *Reactive and Functional Polymers*, 60, (2004), 85-95.

15 [7] H. Mimura, M Kimura, K. Akiba, Y. Onodera, "Sélective removal of césium from highly concentrated sodium nitrate neutral solutions by potassium nickel hexacyanoferrate (II) -loaded silica gels", *Solvent extraction and ion exchange*, 17(2), 403- 417, (1999).

20 [8] R. D. Ambashta, P. K. Wattal, S. Singh, D. Bahadur, "Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II) -loaded magnetite for removal of césium from radioactive wastes", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 267, (2003), 335-340.

[9] A. Mardan, R. Aj az, "A new method for préparation of silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite ion exchanger from silica sol", *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 251, n° 3, (2002), 359-361.

25 [10] L. Sharygin, A. Muromskiy, M. Kalyagina, S. Borovkov, "A granular inorganic cation- exchanger sélective to césium", *J. Nuclear Science and Technology*, 44 (5), 767-773, (2007).

[10 bis] L. M. Sharygin ; V. E. Moiseev ; A. Yu Muromski, et al., " Inorganic spherical granual composite sorbent based on zirconium hydroxide and its production process ", documento RU-A-2113024.

30 [11] C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madj ar, J. Dulieu, A. Pantazaki, Demande FR-A1-2 765 812 (July 9 1997), sollicitud WO-A1-99/02255.

35 [12] C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madj ar, B. Jimenez, A. Pantazaki, V. Federici, A. Tamburini, M. Fedoroff, E. Persidou, "A copper hexacyanoferrate/polymer/silica composite as sélective sorbent for the decontamination of radioactive caesium", *Radiochim. Acta.*, 85, (1999), 143-148.

40 [13] S. Milonjic, I. Bispo, M. Fedoroff, C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madj ar, "Sorption of césium on copper hexecyaniferrate/polymer/silica composites in batch and dynamic conditions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chermistry*, vol. 252, (2002), 497-501.

45 [14] Chin-Yuang Chang, L. K. Chau, W. P. Hu, C. Y. Wang, J. H. Liao, "Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for sélective sorption and sensing of césium", *Microporous and mesoporous materials*, 109, (2008), 505- 512.

[15] Y. Lin, X. Cui, "Electrosynthesis, characterization and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, 16, (2006), 555-592.

50 [16] Folch, B., Guari et al., "Synthesis and behaviour of size controlled cyano-bridged coordination polymer nanoparticles within hybrid mesoporous silica", (2008), *New Journal of Chemistry*, vol. 32, Number 2, 273-282.

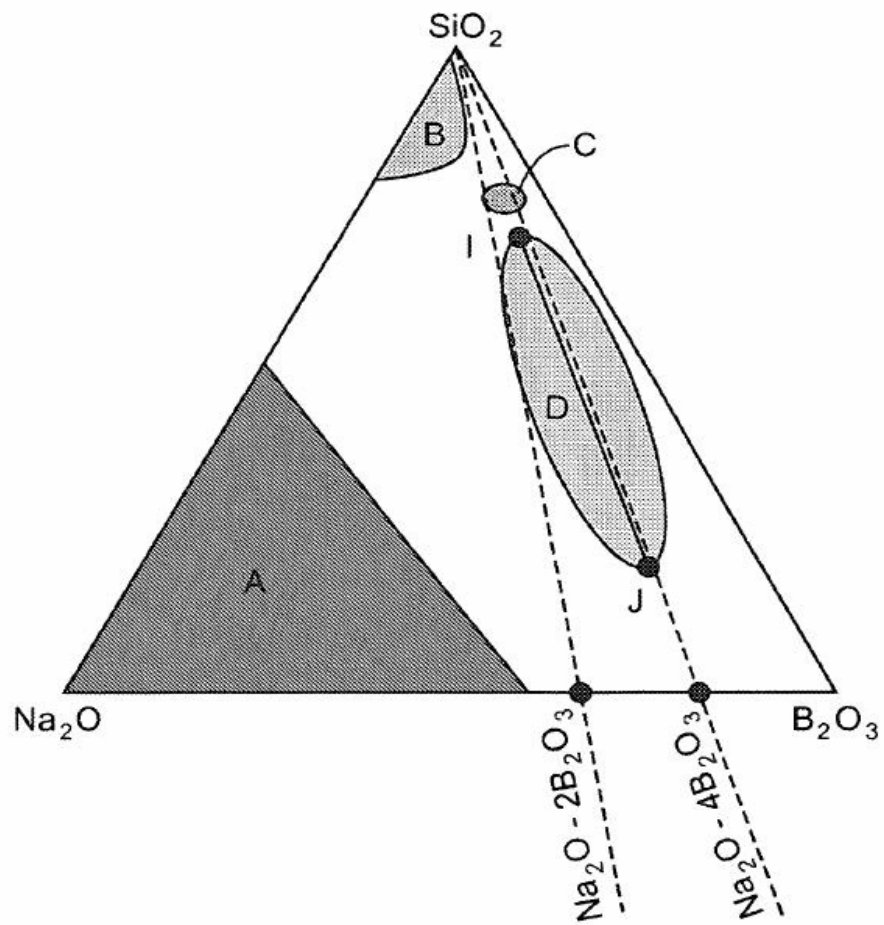
## REIVINDICACIONES

1. Material sólido nanocompuesto que comprende nanopartículas, que tienen preferentemente una forma de esfera o esferoide, un polímero de coordinación metálica con ligandos CN que comprenden cationes  $M^{n+}$  en que M es un metal de transición y n es 2 ó 3; y aniones  $[M'(CN)_m]^{x-}$  en los que M' es un metal de transición, x es 3 ó 4 y m es 6 ó 8; estando unidos dichos cationes  $M^{n+}$  del polímero de coordinación mediante un enlace organometálico a un grupo orgánico de un injerto orgánico químicamente fijado al interior de los poros de un soporte de vidrio poroso; y siendo obtenidos los poros del vidrio poroso mediante un ataque químico selectivo de la fase borada de un vidrio borosilicatado masivo cuya composición se sitúa en la zona de segregación del diagrama de fases de  $SiO_2-Na_2O-B_2O_3$ .
2. Material según la reivindicación 1, en el que  $M^{n+}$  es  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Co^{2+}$ ; y en el que M' es  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  o  $Co^{3+}$  y m es 6; o bien M' es  $Mo^{5+}$  y m es 8.
3. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $[M'(CN)_m]^{x-}$  es  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{3-}$  o  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ .
4. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cationes  $M^{n+}$  son cationes  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$  y los aniones son aniones  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  o  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , o los cationes son cationes  $Fe^{3+}$  y los aniones son aniones  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ ; o los cationes son cationes  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$  y los aniones pueden ser aniones  $[Co(CN)_6]^{3-}$ .
5. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanopartículas tienen un tamaño, como un diámetro, de 3 nm a 30 nm.
6. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo orgánico se escoge entre grupos nitrogenados como piridina y aminas; y grupos oxigenados como acetilacetatos y carboxilatos.
7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte se presenta en forma de partículas como bolitas, por ejemplo, con una granulometría de 10 a 500  $\mu m$ , fibras, tubos o placas.
8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte tiene una superficie específica BET de 10 a 500  $m^2/g$ , una porosidad de 25 a 50% en volumen, un tamaño medio de poros de 2 a 120 nm, por ejemplo de 2 a 20 nm, en el que los poros del soporte están definidos por paredes o muros con un grosor de 10 a 60 nm.
9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte presenta uno o varios tipos de tamaños de poros, escogido(s) entre una microporosidad, una mesoporosidad y una macroporosidad.
10. Procedimiento de preparación del material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:
- a) se prepara un soporte de vidrio mediante ataque químico selectivo de la fase borada de un vidrio de borosilicato de sodio masivo cuya composición se sitúa en la zona de segregación del diagrama de fases de  $SiO_2-Na_2O-B_2O_3$ ;
  - b) se realiza la fijación química del injerto orgánico al interior de los poros del soporte de vidrio poroso;
  - c) se pone en contacto el soporte de vidrio poroso, en el interior de cuyos poros está fijado el injerto orgánico, con una solución que contiene el ion  $M^{n+}$  y seguidamente se lava una o varias veces y se seca el soporte así obtenido;
  - d) se pone en contacto el soporte de vidrio poroso obtenido al final de la etapa c) con una solución de un complejo de  $[M'(CN)_m]^{x-}$  y seguidamente se lava una o varias veces y se seca el soporte así obtenido;
  - e) se lava una o varias veces el soporte de vidrio poroso obtenido al final de la etapa d) y seguidamente se seca;
  - f) se repiten eventualmente las etapas (c) a (e), por ejemplo de 1 a 4 veces.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que, previamente al ataque químico, el vidrio de borosilicato de sodio masivo es térmicamente tratado.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en el que el ataque químico comprende un ataque mediante una solución ácida, como una solución de ácido clorhídrico, seguido eventualmente de un ataque mediante una solución básica, como una solución de sosa.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el injerto orgánico es piridina, y la fijación química del injerto orgánico en el interior de los poros del soporte de vidrio poroso se realiza poniendo en contacto el soporte de vidrio poroso con una solución, como una solución en metanol de  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C_5H_4N$ ; la

solución que contiene el ión  $M^{n+}$  es una solución, como una solución en metanol, de  $[M(H_2O)_6]Cl_2$  o  $[M(H_2O)_6]Cl_3$ ; y el complejo de  $[M'(CN)_m]^{x-}$  responde a la fórmula siguiente:



- 5
- en la que  $M'$ ,  $m$  y  $x$  tienen el significado ya proporcionado en la reivindicación 1 y  $Cat$  es un catión escogido entre cationes de metales alcalinos como  $K$  o  $Na$ , amonios cuaternarios como tetrabutilamonio ("DBA") y fosfonios como tetrafenilfosfonio ("PPH<sub>4</sub>").
- 10 14. Procedimiento de fijación, revisado preferentemente de forma continua, de al menos un contaminante mineral contenido en una solución como una solución acuosa, en el que se pone en contacto dicha solución con el material sólido nanocompuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, preferentemente acondicionado en columna, mediante el cual el contaminante mineral es inmovilizado en el interior de los poros del material sólido.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicha solución es un líquido de procedimiento o un efluente industrial, por ejemplo, dicha solución es escogida entre líquidos y efluentes procedentes de la industria y de instalaciones nucleares y de actividades que utilizan radionúclidos.
- 20 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, en el que dicho contaminante está presente a una concentración de 0,1 picogramo a 100 mg/l.
- 25 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que dicho contaminante procede de un metal o un isótopo radioactivo de dicho metal, por ejemplo, dicho contaminante es escogido entre complejos aniónicos, coloides y cationes.
- 30 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que dicho contaminante es un elemento escogido entre  $Cs$ ,  $Co$ ,  $Ag$ ,  $Ru$ ,  $Fe$  y  $Tl$  y los isótopos de los mismos.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que al final de la puesta en contacto, el material sólido nanocompuesto es sometido a un tratamiento para cerrar los poros, por ejemplo, un tratamiento térmico realizado a una temperatura inferior a 1000°C o un tratamiento radioactivo generalmente de baja energía o un tratamiento químico, preferentemente de un tratamiento químico realizado en una atmósfera básica como una atmósfera amoniacal.



- A: dominio de cristalización
- B: extensión de dominio de segregación metaestable  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$
- C: dominio de borosilicatos de sodio (cristalería de laboratorio)
- D: dominio de segregación metaestable  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

FIG.1

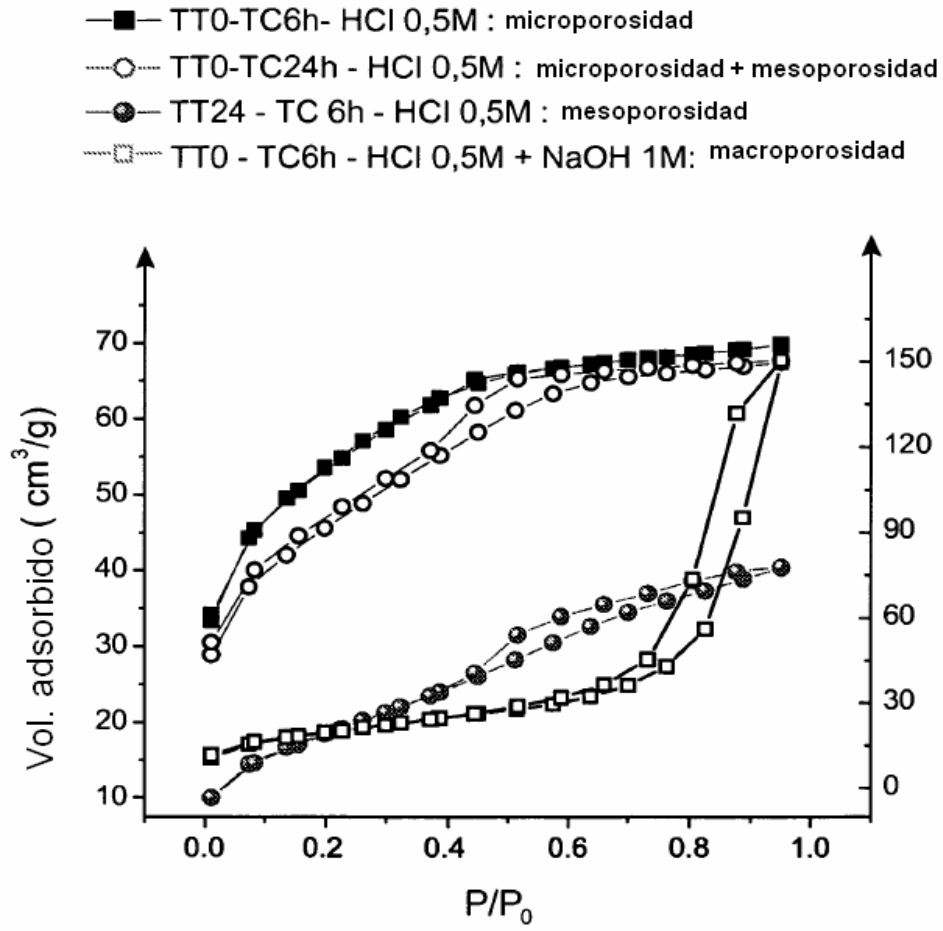


FIG.2



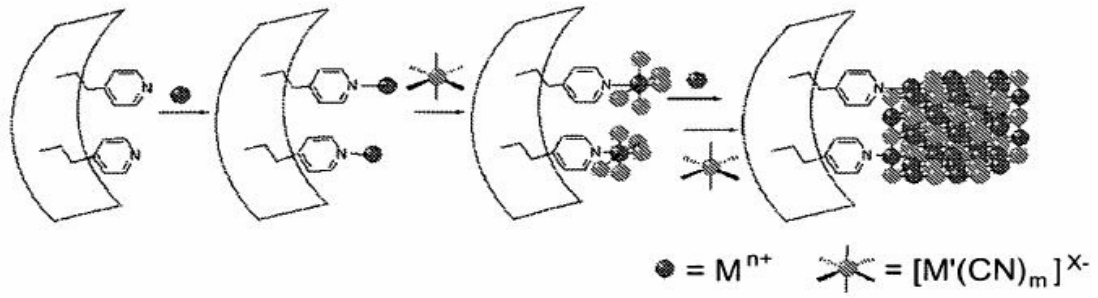


FIG.3

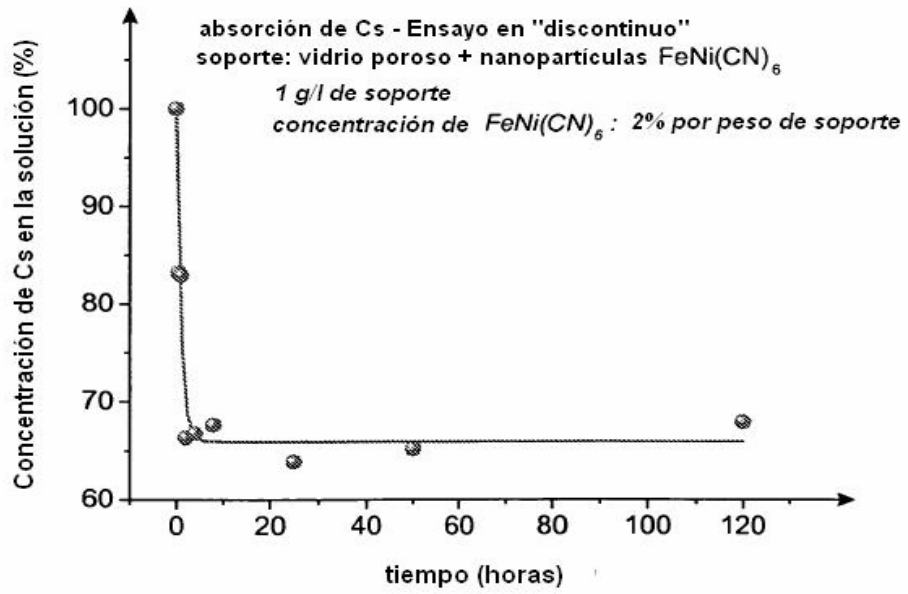


FIG.4