

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 778**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/22** (2006.01)  
**B01J 20/32** (2006.01)  
**B01D 53/68** (2006.01)  
**B01D 53/02** (2006.01)  
**C01C 3/11** (2006.01)  
**C01C 3/12** (2006.01)  
**G21C 19/42** (2006.01)  
**G21F 9/02** (2006.01)  
**G21F 9/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2013 PCT/EP2013/068196**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14037353**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2013 E 13756482 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2892645**

54 Título: **Uso de un material de tipo clatrato de Hofmann para la extracción del yodo molecular**

30 Prioridad:

**05.09.2012 FR 1258304**

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

**03.02.2017**

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 DE MONTPELLIER 2 (33.0%)**

72 Inventor/es:

**GRANDJEAN, AGNÈS;  
 BARRE, YVES;  
 TOKAREV, ALEXEY;  
 CAUSSE, JÉRÉMY;  
 GUARI, YANNICK;  
 LARIONOVA, JOULIA;  
 MASSASSO, GIOVANNI y  
 LONG, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 599 778 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

Uso de un material de tipo clatrato de Hofmann para la extracción del yodo molecular

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al uso de materiales sólidos adecuados para atrapar yodo molecular.

10 Esta invención encuentra concretamente aplicaciones en el campo del retratamiento de los combustibles nucleares usados en el que es susceptible de usarse para extraer, y después acondicionar, el yodo radiactivo contenido en diferentes tipos de efluentes (líquidos, gaseosos,...) que se producen a lo largo de este retratamiento y, en particular, el yodo 129.

15 **Estado de la técnica anterior**

El retratamiento de los combustibles nucleares usados implica una etapa de disolución de estos combustibles que produce efluentes gaseosos, que no pueden expulsarse directamente a la atmósfera ya que contienen productos de fisión volátiles y, más particularmente yodo molecular I<sub>2</sub>.

20 El yodo es un producto de fisión que está presente en los combustibles nucleares usados y cuyo isótopo 129 presenta una semivida de 15,7 millones de años, que presenta una radiotoxicidad para el ser humano, que está estrechamente vinculada a su afinidad por la glándula tiroidea en la que se concentra.

25 Este es el motivo por el cual resulta indispensable proceder a atrapar este yodo volátil por vía líquida o por vía sólida.

Con respecto a la vía líquida, ésta consiste más precisamente en someter a un lavado sódico a los gases de disolución que comprenden el yodo, por medio de lo cual se transforma el yodo molecular en yoduro de sodio, expulsándose a continuación al mar los efluentes de lavado que contienen el yoduro de sodio.

30 Con respecto a la vía sólida, ésta consiste en poner en contacto los gases de disolución que comprenden el yodo con un compuesto sólido adecuado para adsorber el yodo (que puede denominarse adsorbente), por medio de lo cual los gases se encuentran de ese modo libres del yodo nocivo.

35 Actualmente, adsorbentes comúnmente usados son soportes sólidos minerales a base de sílice o de alúmina impregnada de nitrato de plata. Al contacto con estos soportes, el yodo se atrapa en forma de partículas de yoduro de plata AgI o de yodato de plata AgIO<sub>3</sub>. Estas partículas no se encuentran unidas como tales a los soportes. Para permitir un almacenamiento de estos últimos en la superficie, es necesario, con vistas a una reclasificación, proceder a una descontaminación parcial de los mismos en vía acuosa, que consiste en lavados sucesivos del soporte mediante disoluciones sódicas reductoras, disoluciones ácidas y mediante agua. Los efluentes líquidos resultantes se expulsan al mar, del mismo modo que para la vía líquida mencionada anteriormente, lo cual no carece de consecuencias nefastas para el medio ambiente.

45 En la bibliografía se han propuesto otros tipos de adsorbentes, sin que se hayan puesto en práctica, en la actualidad, a escala industrial.

50 Es el caso de los adsorbentes descritos en Choi *et al.* (Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 256, n.º 1 (2003), 19-26)), que consisten en zeolitas de intercambio de iones de base de plata, cumpliendo la plata el papel de atrapar el yodo. No obstante, la cinética de adsorción del yodo en estas zeolitas es limitante, a causa de una difusión muy lenta del yodo en el interior de la estructura porosa de la zeolita.

55 Riley *et al.* (RSC Adv., 2011, 1, 1704-1715) han propuesto como adsorbentes aerogeles a base de elementos calcógenos, denominados por tanto calcogeles, y en particular, calcogeles de tipo Pt-Ge-S preparados mediante reacción en medio acuoso de un precursor a base de germanio (R<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, correspondiendo R a un grupo (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N) y de un precursor a base de platino (K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>). Para aplicar estos materiales a escala industrial, haría falta poder garantizar la resistencia a la lixiviación a largo plazo de los mismos, dado que sigue sin conocerse en la actualidad.

60 Ampelogova *et al.* (Atomic Energy, vol. 92, n.º 4, 2002) han elaborado materiales de tipo busofito a base de fibras de carbono. No obstante, estos materiales presentan el inconveniente de no poder inmovilizarse en una matriz de óxido de tipo cemento o vidrio y también el de no poder eliminarse mediante calcinación debido a la volatilidad del yodo. La única posibilidad sigue siendo por tanto el almacenamiento en superficie, que impone una retroextracción del yodo así atrapado mediante un procedimiento en vía acuosa, tal como se definió anteriormente con todos los inconvenientes vinculados a la expulsión de los efluentes acuosos resultantes al mar.

65 Finalmente, Huang *et al.* (Chem. Commun., 2012, 48, 3227-3229) proponen materiales orgánicos que forman una jaula a base de ligando(s) que comprende puentes disulfuro adecuados para absorber el yodo contenido en

efluentes gaseosos. No obstante, estos absorbentes no permiten una captación irreversible del yodo, lo que hace que sean poco compatibles con un uso a escala industrial en el campo nuclear.

5 Agusti *et al.* (Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 8944-8947) notifican la quimiosorción de moléculas dihalogenadas, tales como el yodo molecular, mediante un material de tipo polímero de coordinación poroso (en inglés: porous coordination polymer, PCP) que responde a la fórmula  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , siendo pz = pirazina.

10 Finalmente, Sopková *et al.* (J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem., 1989, 7, 401-412) notifican la intercalación de yodo molecular en un complejo que responde a la fórmula  $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , siendo en = etilendiamina.

15 Con respecto a lo que existe y a los inconvenientes mencionados anteriormente, los autores de la presente invención han podido descubrir que materiales sólidos porosos específicos son adecuados para adsorber el yodo molecular, en particular el procedente del retratamiento de los combustibles usados, y, además, que son adecuados para confinarse, o bien mediante cierre de la porosidad de estos materiales o bien mediante encapsulación de estos últimos en una matriz refractaria, tal como una matriz de cemento o una matriz de vidrio a baja temperatura.

### Descripción de la invención

20 Por tanto, la invención se refiere al uso para la extracción de yodo molecular de un material que comprende un primer material que responde a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- 25 - M y M' se eligen independientemente uno del otro, de Fe y Ni;
- x es un número entero positivo; y
- 30 - L es un ligando orgánico elegido de los compuestos heterocíclicos, eventualmente aromáticos, que comprende al menos un átomo de nitrógeno, y

en la que el material comprende, además, un segundo material, que es un soporte de dicho primer material.

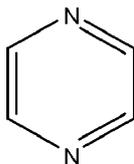
35 Tal como se mencionó anteriormente, L es un ligando orgánico elegido de los compuestos heterocíclicos, eventualmente aromáticos, que comprende al menos un átomo de nitrógeno, lo que cubre a la vez:

- los compuestos heterocíclicos aromáticos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno;
- 40 - los compuestos heterocíclicos no aromáticos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno.

Más específicamente, los compuestos heterocíclicos aromáticos mencionados anteriormente pueden comprender, ventajosamente, al menos dos átomos de nitrógeno en un ciclo, pudiendo elegirse tales compuestos de los compuestos de pirazina, los compuestos de piridazina, los compuestos de pirimidina, los compuestos de triazina y los compuestos de tetrazina.

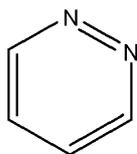
50 Por compuesto de pirazina, se entiende un compuesto de 1,4-diazina, es decir un compuesto que comprende un grupo fenilo cuyos átomos de carbono en las posiciones 1 y 4 están sustituidos por un átomo de nitrógeno, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo.

El compuesto de pirazina no sustituido responde a la siguiente fórmula:



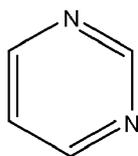
55 Por compuesto de piridazina, se entiende un compuesto de 1,2-diazina, es decir un compuesto que comprende un grupo fenilo cuyos átomos de carbono en las posiciones 1 y 2 están sustituidos por un átomo de nitrógeno, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo.

60 El compuesto de piridazina no sustituido responde a la siguiente fórmula:



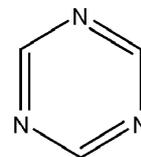
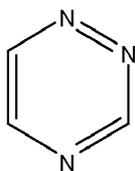
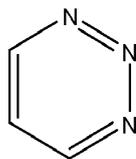
5 Por compuesto de pirimidina, se entiende un compuesto de 1,3-diazina, es decir un compuesto que comprende un grupo fenilo cuyos átomos de carbono en las posiciones 1 y 3 están sustituidos por un átomo de nitrógeno, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo.

El compuesto de pirimidina no sustituido responde a la siguiente fórmula:



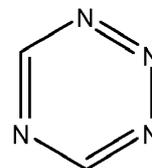
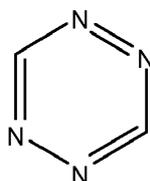
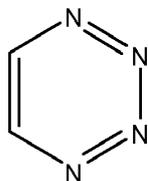
10 Por compuesto de triazina, se entiende un compuesto que comprende un grupo fenilo del que tres de los átomos de carbono del ciclo están sustituidos por átomos de nitrógeno, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo. Este compuesto puede existir en diferentes formas isoméricas según la posición relativa de los átomos de nitrógeno unos con respecto a otros, pudiendo  
15 corresponder las formas isoméricas a 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina o 1,3,5-triazina.

Las formas isoméricas del compuesto de triazina no sustituido responden a las siguientes fórmulas:



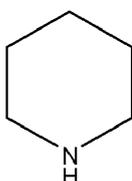
20 Por compuesto de tetrazina, se entiende un compuesto que comprende un grupo fenilo del que cuatro de los átomos de carbono del ciclo están sustituidos por átomos de nitrógeno, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo. Este compuesto puede existir en  
25 diferentes formas isoméricas según la posición relativa de los átomos de nitrógeno unos con respecto a otros, pudiendo corresponder las formas isoméricas a 1,2,3,4-tetrazina, 1,2,4,5-tetrazina y 1,2,3,5-tetrazina.

Las formas isoméricas del compuesto de triazina no sustituido responden a las siguientes fórmulas:



30 Más específicamente, los compuestos heterocíclicos no aromáticos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno pueden ser un compuesto de piperidina, es decir un compuesto de hexahidroazina, pudiendo uno o varios átomos de hidrógeno portados por los átomos de carbono del ciclo estar sustituidos por otro grupo.

35 El compuesto de piperidina no sustituido responde a la siguiente fórmula:



Materiales específicos que responden a esta definición son materiales para los que, en el primer material de fórmula (I), M y M' se eligen independientemente uno del otro, de Fe y Ni, y L es un compuesto de pirazina, siendo ejemplos específicos  $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$  y  $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$ , siendo L un ligando de pirazina.

5 Los primeros materiales de fórmula (I) también se denominan mediante la expresión de clatratos de Hofmann.

Los materiales usados en la invención comprenden, además, un segundo material, que es un soporte de dicho primer material. Este segundo material puede estar unido a dicho primer material.

10 La unión al soporte puede consistir en al menos un enlace de coordinación entre al menos un grupo del soporte y el elemento M y/o el elemento M' del primer material de fórmula (I).

Dicho al menos un grupo del soporte puede ser un grupo que comprende al menos un átomo portador de un doblete libre o de una carga negativa.

15 Más específicamente, dicho al menos un grupo del soporte es un grupo portador de un átomo de nitrógeno dotado de un doblete libre.

20 Este soporte puede ser de un material sólido inorgánico poroso, tal como un material de óxido. Más específicamente, el soporte puede ser de óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio u óxido de aluminio, estando dicho material de fórmula (I) unido a dicho soporte, concretamente en el interior de la porosidad de dicho soporte.

25 Más específicamente, puede tratarse de un soporte sólido mesoporoso (por ejemplo, soportes porosos cuyo tamaño de poro varía de 2 a 50 nm) en forma particulada, pudiendo el tamaño de las partículas ser superior a 10  $\mu\text{m}$ , por medio de lo cual los primeros materiales de fórmula (I) unidos a tales soportes pueden usarse en el contexto de un procedimiento de extracción del yodo en columna.

30 Ventajosamente, el soporte debe ser de un material compatible con los materiales de confinamiento habitualmente usados en el contexto del retratamiento de combustible nuclear, tales como los cementos, los vidrios.

Ejemplos precisos que responden a esta especificidad pueden ser:

35 - un material que comprende un primer material de fórmula  $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$ , siendo L un ligando de pirazina, estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de sílice porosa, a las que se unen dichas partículas;

40 - un material que comprende un primer material de fórmula  $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$ , siendo L un ligando de pirazina, estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de vidrio, a las que se unen dichas partículas; o

45 - un material que comprende un primer material de fórmula  $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$ , siendo L un ligando de pirazina, estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de vidrio, a las que se unen dichas partículas.

Los materiales descritos en el contexto de esta invención se sintetizan por diferentes vías, según si comprenden o no un segundo material, que es un soporte de dicho primer material.

50 Dado que los materiales usados en la invención comprenden, además, un segundo material, que es un soporte, en primer lugar hay una etapa de puesta en contacto con un soporte que comprende grupos adecuados para reaccionar posteriormente con el elemento M y/o el elemento M' para formar un enlace de coordinación.

Para ello, puede ser necesario proceder a una etapa previa de funcionalización de un soporte, de manera que se introducen dichos grupos en este último.

55 A modo de ejemplo, cuando el soporte está constituido por esferas de sílice, la etapa previa de funcionalización puede consistir en poner en contacto dichas esferas con un agente de funcionalización de tipo silano, por ejemplo, un agente de funcionalización de tipo alcoxisilano portador de al menos un grupo (por ejemplo, un grupo amino o un grupo portador de un átomo de oxígeno) adecuado para formar un enlace de coordinación con el elemento M y/o M', poniéndose en práctica esta puesta en contacto en condiciones operatorias para permitir la unión, preferiblemente, mediante covalencia, de dicho agente sobre el soporte.

Otro tipo de agente de funcionalización puede ser un agente de tipo fosfonato.

65 En el caso de un agente de tipo alcoxisilano, el injerto con el soporte se realiza mediante reacción entre los grupos alcoxilo y grupos presentes en la superficie del soporte.

A modo de ejemplo, el agente de funcionalización de tipo alcoxisilano puede ser un compuesto de alcoxisilano que comprende al menos un grupo amino, tal como N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano.

5 En segundo lugar, se somete el soporte a un ciclo de etapas sucesivas que comprende:

- una etapa de impregnación con una sal de M;

- una etapa de impregnación con un ligando L; y

10 - una etapa de impregnación con un sal de M' de tipo cianuro de M',

realizándose estas etapas en condiciones apropiadas para formar dicho material de la invención y pudiendo repetirse este ciclo una o varias veces según los casos específicos.

15 Al final de este o estos ciclos, el soporte se encuentra de este modo dotado de partículas (por ejemplo, nanopartículas) del primer material de fórmula (I) tal como se definió anteriormente.

20 Los materiales se usan en el contexto de la extracción del yodo molecular presente, por ejemplo, en medio líquido y/o gaseoso, lo que significa, en otras palabras, que los materiales mencionados anteriormente están destinados a ponerse en práctica en el contexto de un procedimiento de extracción del yodo molecular de un medio que comprende, por ejemplo un medio líquido y/o gaseoso, comprendiendo este procedimiento una etapa de puesta en contacto de dicho medio con dichos materiales, por medio de lo cual el yodo molecular se atrapa por dichos materiales seguido, eventualmente, por una etapa de aislamiento de dicho material que ha atrapado el yodo molecular.

30 Los materiales descritos en el contexto del uso son particularmente adecuados para el atrapamiento del yodo molecular procedente del retratamiento de los combustibles usados, ya que, una vez realizado el atrapamiento, están en condiciones, debido a sus características intrínsecas, de incorporarse en un material de confinamiento del tipo de los usados de manera clásica en el retratamiento de los combustibles nucleares, tales como el vidrio, el cemento o cualquier otro tipo de material de confinamiento, pudiendo realizarse esta incorporación en el contexto de un procedimiento de confinamiento que comprende la incorporación de un complejo formado por dicho material tal como se definió anteriormente y por yodo molecular en un material de confinamiento, por ejemplo, de tipo vidrio, cemento para formar un material de almacenamiento.

35 Una vez incorporados en un material de confinamiento, los materiales usados en la invención que han atrapado yodo molecular pueden almacenarse mediante depósito sin perjuicio para el medio ambiente.

40 Otras características y ventajas de la invención se desprenderán de la siguiente descripción complementaria que se refiere a un ejemplo de preparación de un módulo según la invención.

Evidentemente, esta descripción complementaria sólo se facilita a modo de ilustración de la invención y no constituye en ningún caso una limitación de la misma.

#### 45 **Descripción detallada de modos de realización particulares**

##### EJEMPLO 1

50 El presente ejemplo ilustra, en un primer momento, la preparación de un material tal como se usa en la invención que comprende:

- un primer material de tipo clatrato de Hofmann de fórmula  $Fe(pz)[Ni(CN)_4]$  (siendo pz un ligando de pirazina), estando este último presente en forma de nanopartículas; y

55 - un segundo material que es un soporte sólido, soporte que es una sílice porosa que presenta una superficie específica de  $717 \text{ m}^2/\text{g}$ , al que se unen dichas partículas.

La preparación de este material se realiza de la siguiente manera.

60 En un primer momento, se procede a la preparación de la sílice.

65 Para ello, se añaden 8,75 g de HCl (al 37% v/v) y 4 g de Pluronic P123 a 120 ml de agua destilada y se agita la disolución hasta la disolución completa. A continuación, se calienta la disolución a  $35^\circ\text{C}$  y se añaden 6,8 g de trimetilbenceno. Tras 3 horas, se añaden 8,5 g de tetraetoxisilano. Tras 1 hora, se introduce la disolución en un autoclave de 600 ml y se trata a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Al final de estas 24 horas, se filtra el producto resultante y después se trata a  $550^\circ\text{C}$  durante 6 horas. El producto resultante es una sílice mesoporosa.

En un segundo momento, se procede a la preparación de una sílice funcionalizada a partir de la sílice, cuya preparación se describió anteriormente.

5 Para ello, se agitan 2 g de sílice mesoporosa durante 3 días en una disolución que comprende tolueno llevada a reflujo, previamente destilada bajo atmósfera inerte, en presencia de un compuesto de diamina de fórmula  $C_8H_{22}N_2SiO_3$ : el N-2-aminometil-3-aminopropiltrimetiloxisilano, por medio de lo cual se obtiene una sílice funcionalizada.

10 En un tercer momento, se procede a la síntesis del clatrato de fórmula  $Fe(pz)[Ni(CN)_4]$  sobre la sílice funcionalizada.

Para ello, en un tubo de Schlenk, se coloca 1 g de sílice funcionalizada con agitación con una disolución de 0,6 g de  $Fe(BF_4) \cdot 6H_2O$  en metanol bajo atmósfera inerte durante 2 días. A continuación, se extrae la disolución y se añade una disolución de 0,2 g de pirazina en metanol al sólido con agitación durante 2 días. Al final de estos 2 días, se extrae de nuevo la disolución y se añade una disolución de 1 g de  $TBA_2Ni(CN)_4$  (significando TBA tetrabutilamonio) en metanol al sólido con agitación durante 2 días. Se repite la sucesión de etapas mencionada anteriormente una segunda vez para garantizar el crecimiento de las nanopartículas en los poros de la sílice. El material resultante presenta un color naranja similar al del polvo de  $Fe(pz)Ni(CN)_4$  macizo.

20 El material obtenido se usa para proceder a la extracción del yodo molecular.

Para ello, se prepara una disolución de 100 ml de ciclohexano que contiene yodo molecular a un nivel de 1,2 mmol/l. A esta disolución se le añaden 0,5 g del material mencionado anteriormente y se agita el conjunto durante 24 horas.

25 Al final de estas 24 horas, el análisis de la disolución indica una concentración en yodo molecular de  $10^{-3}$  mmol/l.

Por tanto, el material así preparado es adecuado para captar el yodo molecular con una capacidad de atrapamiento de 0,2 mmol/g.

30 En paralelo, se realizaron ensayos con yodo molecular gaseoso en tres condiciones diferentes (a 40°C, a 80°C y a 80°C en presencia de agua). Se realizaron los ensayos colocando el material y el yodo en frascos separados, que se introducen en un recipiente cerrado herméticamente y conservado a temperatura constante durante 3 días. La razón másica de yodo/material es de 0,5. La presión de vapor de yodo es de 1 mm de Hg a 40°C y de 15 mm de Hg a 80°C. El yodo sublimado se captura por el material y no se observa ninguna traza fuera de los frascos. En todos los casos sometidos a prueba, se observa una coloración del material después de estas pruebas de extracción, la cual también se observó tras el análisis.

## EJEMPLO 2

40 El presente ejemplo ilustra la preparación de un material tal como se usa en la invención que comprende:

- un primer material de tipo clatrato de Hofmann de fórmula  $Fe(pz)[Ni(CN)_4]$  (siendo pz un ligando de pirazina) que se presenta en forma de nanopartículas; y

45 - un segundo material, que es un soporte sólido, que consiste en esferas de vidrio con un diámetro que va de 310 a 500  $\mu m$ , a las que se unen dichas nanopartículas.

En un primer momento, se procede a una activación de estas esferas (antes de la unión) colocándolas a vacío a 150°C durante una noche.

50 En un segundo momento, se procede a la funcionalización de estas esferas.

Para ello, se agitan 2 g de esferas de vidrio durante 3 días en una disolución que comprende tolueno llevada a reflujo, previamente destilada bajo atmósfera inerte, en presencia de un compuesto de diamina de fórmula  $C_8H_{22}N_2SiO_3$ : el N-2-aminometil-3-aminopropiltrimetiloxisilano, por medio de lo cual se obtienen esferas funcionalizadas.

En un tercer momento, se procede a la síntesis del clatrato de fórmula  $Fe(pz)[Ni(CN)_4]$  sobre estas esferas funcionalizadas.

60 Para ello, en un tubo de Schlenk, se colocan 2 g de esferas de vidrio con agitación con una disolución de 1,2 g de  $Fe(BF_4) \cdot 6H_2O$  en metanol bajo argón durante 2 días. A continuación, se extrae la disolución y se añade una disolución de 0,4 g de pirazina en metanol al sólido con agitación durante 2 días. Al final de estos 2 días, se extrae de nuevo la disolución y se añade una disolución de 2 g de  $TBA_2Ni(CN)_4$  en metanol al sólido con agitación durante 65 2 días. Se repite la sucesión de etapas mencionada anteriormente una segunda vez para garantizar el crecimiento de las nanopartículas en la superficie de las esferas. El material resultante presenta un color naranja similar al del

polvo de  $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  macizo.

El material obtenido se usa para proceder a la extracción del yodo molecular.

- 5 Para ello, se prepara una disolución de 50 ml de ciclohexano que contiene yodo molecular a un nivel de 3,41 mmol/l. A esta disolución se le añaden 0,5 g del material mencionado anteriormente y se agita el conjunto durante 24 horas.

Al final de estas 24 horas, el análisis de la disolución indica una concentración en yodo molecular de  $10^{-3}$  mmol/l.

- 10 Por tanto, el material así preparado es adecuado para captar el yodo molecular con una capacidad de atrapamiento de 0,68 mmol/g.

- 15 Se realizaron ensayos de extracción de yodo en medio gaseoso en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. También se observa una coloración del material tras los ensayos de extracción, lo cual demuestra la presencia de yodo.

- 20 Se lava el material obtenido para eliminar el yodo cristalizado sobre la superficie y se somete el yodo a fisiorción. Según el análisis MED/EDX, 1 g de material captura  $7,8 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{I}_2$  a  $40^\circ\text{C}$  y  $8,6 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{I}_2$  a  $80^\circ\text{C}$  y  $5,2 \cdot 10^{-4}$  moles de  $\text{I}_2$  a  $80^\circ\text{C}$  en presencia de vapor de agua.

### EJEMPLO 3

El presente ejemplo ilustra la preparación de un material tal como se usa en la invención que comprende:

- 25 - un primer material de tipo clatrato de Hofmann de fórmula  $\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (siendo pz un ligando de pirazina), que se presenta en forma de nanopartículas; y

- 30 - un segundo material, que es un soporte sólido, que consiste en esferas de vidrio con un diámetro que va de 310 a 500  $\mu\text{m}$ , a las que se unen dichas nanopartículas.

En un primer momento, se procede a una activación de estas esferas (antes de la unión) de la misma manera que en el ejemplo 2.

- 35 En un segundo momento, se procede a la funcionalización de estas esferas de la misma manera que en el ejemplo 2.

En un tercer momento, se procede a la síntesis del clatrato de fórmula  $\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  sobre estas esferas funcionalizadas.

- 40 Para ello, en un tubo de Schlenk, se colocan 2 g de esferas de vidrio con agitación con una disolución de 1,2 g de  $\text{Ni}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en metanol bajo aire durante 2 días. A continuación, se extrae la disolución y se añade una disolución de 0,4 g de pirazina en metanol al sólido con agitación durante 2 días. Al final de estos 2 días, se extrae de nuevo la disolución y se añade una disolución de 2 g de  $\text{TBA}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  (significando TBA tetrabutilamonio) en metanol al sólido con agitación durante 2 días. Se repite la sucesión de etapas mencionada anteriormente una segunda vez para garantizar el crecimiento de las nanopartículas en la superficie de los esferas. El material resultante presenta un color rosado similar al del polvo de material  $\text{Ni}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$  macizo.

El material obtenido se usa para proceder la extracción del yodo molecular.

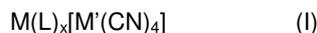
- 50 Para ello, se prepara una disolución de 50 ml de ciclohexano que contiene yodo molecular a un nivel de 3,86 mmol/l. A esta disolución se le añaden 0,5 g del material mencionado anteriormente y se agita el conjunto durante 1 semana.

Al final de este contacto, el análisis de la disolución indica una concentración en yodo molecular de 0,09 mmol/l.

- 55 Por tanto, el material así preparado es adecuado para captar el yodo molecular con una capacidad de atrapamiento de 0,2 mmol/g.

## REIVINDICACIONES

1. Uso para la extracción de yodo molecular de un material que comprende un primer material que responde a la siguiente fórmula (I):



en la que:

- M y M' se eligen independientemente uno del otro de Fe y Ni;
- X es un número entero positivo; y
- L es un ligando orgánico elegido de los compuestos heterocíclicos, eventualmente aromáticos, que comprende al menos un átomo de nitrógeno, y

en el que el material comprende, además, un segundo material, que es un soporte de dicho primer material.

2. Uso según la reivindicación 1, en el que L es un compuesto heterocíclico aromático que comprende al menos dos átomos de nitrógeno en un ciclo.

3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L se elige de los compuestos de pirazina, los compuestos de piridazina, los compuestos de pirimidina, los compuestos de triazina y los compuestos de tetrazina.

4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L es un compuesto de pirazina.

5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer material de fórmula (I) responde a la siguiente fórmula:



siendo L un ligando de pirazina.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer material de fórmula (I) responde a la siguiente fórmula:



siendo L un ligando de pirazina.

7. Uso según la reivindicación 1, en el que el primer material de fórmula (I) está unido al soporte mediante al menos un enlace de coordinación entre al menos un grupo del soporte y el elemento M y/o el elemento M' del primer material de fórmula (I).

8. Uso según la reivindicación 7, en el que dicho al menos un grupo del soporte es un grupo que comprende al menos un átomo portador de un doblete libre o de una carga negativa.

9. Uso según la reivindicación 8, en el que dicho al menos un grupo del soporte es un grupo portador de un átomo de nitrógeno dotado de un doblete libre.

10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho soporte es un material sólido inorgánico poroso.

11. Uso según la reivindicación 10, en el que el soporte es de un material de óxido.

12. Uso según la reivindicación 11, en el que el soporte es de óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio u óxido de aluminio.

13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material es:

- un material que comprende un primer material de fórmula  $Fe(L)[Ni(CN)_4]$ , siendo L un ligando de pirazina, estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de sílice porosa, a las que se unen dichas partículas;

- un material que comprende un primer material de fórmula  $Fe(L)[Ni(CN)_4]$ , siendo L un ligando de pirazina,

estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de vidrio, a las que se unen dichas partículas; o

- 5 - un material que comprende un primer material de fórmula  $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4\text{]}$ , siendo L un ligando de pirazina, estando este último presente en forma de partículas y que comprende un segundo material, que es un soporte constituido por esferas de vidrio, a las que se unen dichas partículas.