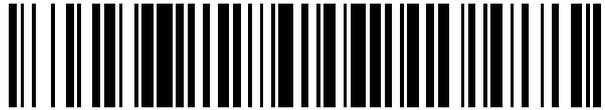


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 193**

51 Int. Cl.:

**B01J 20/22** (2006.01)  
**B01J 20/10** (2006.01)  
**B01J 20/30** (2006.01)  
**B01J 20/32** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**B01D 15/20** (2006.01)  
**B01J 20/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2014 PCT/AU2014/000920**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15039170**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2014 E 14846351 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3046666**

54 Título: **Materiales adsorbentes multifuncionales y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**20.09.2013 AU 2013903629**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.08.2020**

73 Titular/es:

**LE, VAN SO (50.0%)  
c/o Medisotec, 14 Dwyer Street, Unit 1  
Gynea, NSW 2227, AU y  
LE, MINH KHOI (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LE, VAN SO y  
LE, MINH KHOI**

74 Agente/Representante:

**VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester**

ES 2 781 193 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

Materiales adsorbentes multifuncionales y usos de los mismos

5 **Campo**

La invención se refiere a materiales adsorbentes y a procedimientos para fabricarlos y usarlos.

10 **Antecedentes**10 ***Materiales adsorbentes***

El documento US2011059845 desvela un adsorbente altamente funcionalizado que incluye aminosilanos orgánicos de longitud corta y aminosilanos orgánicos oligoméricos polifuncionales que se dispersan dentro de los poros de un soporte poroso que forma una estructura tridimensional que contiene sitios de unión activa altamente funcionalizados para la sorción de analitos gaseosos. El documento US6326326 desvela un adsorbente que comprende un conjunto organizado de moléculas funcionales con funcionalidad interfacial específica (grupos funcionales) unidas a superficies disponibles, incluso dentro de los mesoporos de un material mesoporoso.

20 Los materiales adsorbentes utilizados en procedimientos de separación basados en soluciones por lo general ofrecen selectividad de adsorción para retener los solutos de interés. Las separaciones químicas, bioquímicas, radioquímicas y farmacéuticas se basan principalmente en el uso de uno o más de los siguientes tipos de adsorbentes:

- 25 \* Adsorbentes de pares iónicos y de intercambio iónico que contienen grupos ionógenos/de intercambio iónico en una matriz polimérica sólida;
- \* Adsorbentes de extracción en fase sólida (EFS) de fase normal que incluyen sílice desnuda, alúmina, FLORISIL® (silicato de magnesio sintético) y sílice modificada químicamente con grupos polares tales como grupos amino, ciano o diol; o
- 30 \* Adsorbentes de EFS de fase inversa que contienen cadenas de alquilo unidas a un soporte de sílice sólido; y/o
- \* Adsorbentes de EFS de modo mixto que contienen cadenas de alquilo y grupos de intercambio iónico unidos al mismo soporte sólido.

35 Los adsorbentes de óxido metálico, que incluyen alúmina, sílice y adsorbentes de intercambio iónico, son particularmente útiles en separaciones radioquímicas y producción de radioisótopos y se conocen varios procedimientos diferentes para la producción de óxidos hidratados y óxidos metálicos simples y mixtos. Los adsorbentes a base de sílice funcionalizada también pueden utilizarse como adsorbentes de EFS de intercambio iónico, modo mixto y fase inversa. Sin embargo, muchos de estos materiales adsorbentes actúan como adsorbentes monofuncionales, ya que se basan en un único grupo activo presente sobre la superficie del material adsorbente.

40 Por tanto, la aplicación de dichos materiales a separaciones es limitada, debido a la selectividad de adsorción limitada y a la alta competencia de adsorción de diferentes solutos en la solución en el mismo grupo activo/funcional del adsorbente. Esto también reduce la capacidad de adsorción dinámica del adsorbente para el soluto de interés y, como resultado, la competencia de adsorción de diferentes solutos en el mismo grupo funcional/activo del adsorbente puede disminuir la resolución del procedimiento de separación debido a una sobrecarga del adsorbente.

45 La selectividad de soluto de los adsorbentes monofuncionales en un medio de separación dado por lo general no puede ajustarse, haciendo que el procedimiento de separación sea inmanejable.

50 Los óxidos metálicos mixtos conocidos en la técnica pueden existir como (a) una mezcla homogénea de óxidos metálicos (distribución homogénea de moléculas o de partículas de óxidos metálicos funcionales en la masa voluminosa del adsorbente) o (b) una mezcla no homogénea de óxidos metálicos (por ejemplo, cuando las superficies de las partículas de soporte de óxido metálico están recubiertas con óxidos metálicos funcionales simples o mixtos y/o cuando las partículas de óxido metálico funcional están incluidas en el soporte de matriz de óxido metálico). Estos adsorbentes tienen la desventaja de que la mayoría de los grupos funcionales forman una masa voluminosa de partículas inertes a través de reticulación  $(-M-O-M-)_n$ .

55 Otros materiales adsorbentes conocidos en la técnica se sinterizan recubriendo grupos orgánicos monofuncionales sobre la superficie de sílice, lo que puede producirse por hidrólisis de alcóxidos de silicio en solución alcalina o por hidrólisis de silicato de sodio en soluciones ácidas. Los adsorbentes de sílice sinterizados usando estos procedimientos habitualmente tienen un área superficial específica de 300-600 m<sup>2</sup>/g y tienen una capacidad de adsorción limitada debido al número limitado de grupos silanol de superficie disponibles para el acoplamiento covalente con compuestos orgánicos funcionales. Se han realizado esfuerzos para aumentar el área superficial específica de dichas sílices y, en consecuencia, para aumentar el número de grupos silanol accesibles. Por ejemplo, las sílices mesoporosas con plantilla de agentes tensioactivos/agentes de dirección pueden tener áreas superficiales específicas de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g o más. Sin embargo, para retirar el agente de plantilla, se requieren etapas de deshidratación y calcinación y estas etapas adicionales pueden reducir el número de grupos hidroxilo y aumentar el carácter hidrófobo de la sílice. Esto puede conducir a la dificultad de acoplar compuestos orgánicos funcionales a la

superficie para producir un adsorbente de alta capacidad de adsorción. Por tanto, también se han realizado esfuerzos para retirar la etapa de calcinación de dichos procedimientos. Sin embargo, después se encuentra una cantidad significativa de residuo de tensioactivo en el producto final de sílice, reduciendo su utilidad como material adsorbente.

5

### **Producción de radionúclidos**

Hoy en día, el radionúclido tecnecio-99m ( $^{99m}\text{Tc}$ ) se usa en aproximadamente el 85 % de los procedimientos de diagnóstico por imagen en medicina nuclear en todo el mundo. El  $^{99m}\text{Tc}$  se produce a partir de la desintegración radiactiva de su radioisótopo parental, el molibdeno-99 ( $^{99}\text{Mo}$ ). Actualmente, la demanda global de  $^{99}\text{Mo}$  se satisface principalmente a través de la fisión de uranio-235 irradiado en un reactor nuclear o a través de una reacción nuclear de captura de neutrones usando molibdeno-98. Sin embargo, el  $^{99}\text{Mo}$  producido en el procedimiento de captura de neutrones generalmente tiene una actividad específica 10.000 veces inferior a la del  $^{99}\text{Mo}$  producido por fisión.

10

Posteriormente a la fabricación, después, el  $^{99}\text{Mo}$  se purifica y se suministra a fabricantes de generadores de  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  en todo el mundo. Después, el  $^{99m}\text{Tc}$  se entrega a los usuarios en forma de estos generadores de  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ . El renio-188 ( $^{188}\text{Re}$ ) también se usa en procedimientos y terapias de medicina nuclear y deriva de manera similar de un generador de wolframio-188/renio-188 ( $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ ).

15

Un generador de  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ , conocido coloquialmente como "vaca de tecnecio" o "vaca de molibdeno", es un dispositivo utilizado para extraer el isótopo metaestable de tecnecio ( $^{99m}\text{Tc}$ ) de la desintegración radiactiva de  $^{99}\text{Mo}$ . El molibdeno 99 tiene una semivida ( $t_{1/2}$ ) de aproximadamente 66 horas. Como tal, puede transportarse fácilmente a través de largas distancias a radiofarmacias en las que su producto de desintegración,  $^{99m}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 6$  horas), se extrae por elución salina normal. En dichos generadores, el  $^{99}\text{Mo}$  se desintegra y produce  $^{99m}\text{Tc}$ , que se eluye del generador con una solución salina y da como resultado una solución salina que contiene  $^{99m}\text{Tc}$  como ión pertecnetato, [ $^{99m}\text{TcO}_4$ ], con sodio como catión de contraequilibrio.

20

Sin embargo, la baja capacidad de adsorción de  $^{99}\text{Mo}$  y/o la mala cinética de adsorción-desorción de los materiales de embalaje del generador (por ejemplo, alúmina, circonio polimérico y adsorbentes compuestos de titanio, alúmina sulfatada, circonia sulfatada de aluminio, circonia nanocrystalina, titania y adsorbentes cerámicos de óxidos mixtos de circonio y titanio) desafían el uso de  $^{99}\text{Mo}$  de baja actividad específica derivado de procedimientos de captura de neutrones, en particular porque se requiere una columna grande para producir un generador de actividad aceptable, que a su vez requiere un gran volumen de eluyente para eluir cantidades de dosis de paciente de  $^{99m}\text{Tc}$ . Los grandes volúmenes de eluyente provocan, entonces, que la concentración radiactiva del pertecnetato de  $^{99m}\text{Tc}$  sea inaceptablemente baja para su uso en la mayoría de los procedimientos de diagnóstico radiofarmacéutico. Por tanto, los materiales de embalaje del generador utilizados en separaciones radioquímicas en general y, en particular, en la producción de radioisótopos de  $^{99m}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{Re}$  médicamente útiles, necesitan una mejora adicional. Adicionalmente, existe la necesidad de una etapa adicional de purificación y/o concentración para obtener radionúclidos hijos a partir de los eluatos de generador con pureza y concentración adecuadas, por ejemplo, para su uso en procedimientos de diagnóstico radiofarmacéutico.

30

35

40

Se han utilizado procedimientos para dicha concentración de radionúclidos hijos a partir de eluatos salinos de generador de radioisótopos en la práctica clínica para obtener  $^{99m}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{Re}$  a partir de sistemas generadores de  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ , respectivamente. Dichos procedimientos se desarrollaron inicialmente para la concentración de  $^{188}\text{Re}$  a partir de generadores de  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ . En este sistema, el eluyente de solución salina normal del generador se hace pasar en primer lugar a través de una pequeña columna de resina de intercambio catiónico en forma de Ag, que atrapa el anión cloruro y permite el paso posterior en tándem a través de una columna de adsorbente tal como el cartucho de captura de aniones de QMA (metilamonio cuaternario) para atrapar específicamente los aniones perrenato ([ $\text{ReO}_4$ ] $^-$ ) o pertecnetato ([ $\text{TcO}_4$ ] $^-$ ) objetivo. Después, los aniones objetivo se retiran con un pequeño volumen de solución salina normal lista para el uso y/o la inyección de radiomarcado. Los adsorbentes utilizados actualmente para este propósito son alúmina, circona, resinas de intercambio iónico Dowex®-1x8 y AG-1x8, adsorbente de DEAE(dietilaminoetil)-celulosa, Accell QMA Sep-Pak® (una resina de intercambio aniónico a base de sílice con funcionalidad superficial  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$ ) y BondElut® SAX (una resina de intercambio aniónico a base de sílice con funcionalidad superficial  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ ). Todos estos adsorbentes son monofuncionales y los iones [ $^{99m}\text{TcO}_4$ ] $^-$  y [ $^{188}\text{ReO}_4$ ] $^-$  deben competir con los iones contaminantes [ $^{99}\text{MoO}_4$ ] $^{2-}$ , [ $^{188}\text{WO}_4$ ] $^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , que siempre acompañan a los iones [ $^{99m}\text{TcO}_4$ ] $^-$  y [ $^{188}\text{ReO}_4$ ] $^-$  en la solución, para sitios de adsorción en el material adsorbente. Esto hace que el procedimiento de purificación/concentración sea menos eficaz. Adicionalmente, los valores del coeficiente de distribución ( $K_d$ ) de iones [ $^{99m}\text{TcO}_4$ ] $^-$  y [ $^{188}\text{ReO}_4$ ] $^-$  en solución fisiológica de NaCl al 0,9 % no pueden ajustarse para facilitar el procedimiento de purificación/concentración.

45

50

55

60

El uso de nuevos adsorbentes en la purificación, la separación y la concentración químicas y radioquímicas, es necesario para mejorar el rendimiento de los generadores de  $^{99m}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{Re}$  y para aumentar la concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  y/o  $^{188}\text{Re}$  en el eluato. Por tanto, La presente invención busca proporcionar materiales adsorbentes de alta capacidad de adsorción para su uso con generadores de radioisótopos y en dispositivos concentradores de radioisótopos.

65

Es un objeto de la presente invención superar al menos parcialmente o al menos mejorar una o más de las desventajas esbozadas anteriormente de los materiales adsorbentes existentes.

### Sumario de la invención

5 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para producir un material adsorbente, que comprende:

10 a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, comprendiendo dicho sustrato una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo,  
b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con

15 i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o  
ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en el que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1 y R es como se ha definido anteriormente; o,  
iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; o  
iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);

20 c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;  
d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; y  
e) hidrolizar el producto de d);

25 en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' puede ser igual o diferente y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge. Cada R' puede, independientemente, ser un grupo alquilo, arilo, dialquilamino o acilo.

30 Las siguientes opciones pueden usarse junto con el primer aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación adecuada.

35 Las etapas d) y e) pueden realizarse una vez o pueden repetirse entre 1 y 10 veces. En una realización, la etapa d) se repite después de la etapa e), en cuyo caso la etapa d) comprende hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa e) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ . Las etapas d) y e) pueden repetirse de esta manera, alternadamente, entre 1 y 10 veces. Por ejemplo, cuando las etapas d) y e) se repiten una vez, el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto puede comprender la etapa a), la etapa b), la etapa c), la etapa d), la etapa e) y después la etapa d) y la etapa e) de nuevo.

45 El sustrato de sílice porosa utilizado en la etapa a) puede tener una densidad de grupos silanol de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 150  $\text{Å}^2/\text{OH}$ . Puede tener un tamaño de poro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 nm. Puede tener una distribución bimodal de tamaños de poro. Puede tener una primera población de poros y una segunda población de poros. La primera población de poros puede tener un diámetro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 nm. La segunda población de poros puede tener un diámetro medio de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 10 nm. La primera población de poros puede solaparse con la segunda población de poros. En algunas realizaciones, la primera población de poros no se solapa con la segunda población de poros. El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede ser particulado. Puede tener un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Puede tener una superficie específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ .

50 La etapa c) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua. La etapa e) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa d) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua. Esto puede implicar exponer los grupos hidrolizables a una cantidad de agua aproximadamente estequiométrica o a no más de una cantidad de agua aproximadamente estequiométrica.

60 El compuesto de silicio de la etapa b) i) puede ser un tetraalcoxisilano. Los aminoalquilsilanos de la etapa b) ii) o de la etapa d) pueden ser independientemente aminoalquildialcoxialquilsilanos o aminoalquiltrialcoxisilanos. El grupo OR' puede ser un grupo alcoxi.

65 Las reacciones de la etapa b) y la etapa d) pueden realizarse independientemente en un disolvente hidrófobo. El disolvente hidrófobo puede ser un disolvente insoluble en agua.

La etapa a) puede comprender

- A) proporcionar una suspensión de una sustancia nanoparticulada en una solución acuosa de una sal de silicato;  
 B) acidificar dicha solución acuosa para formar un gel;  
 C) calentar dicho gel para formar un monolito;  
 D) formar un material particulado a partir de dicho monolito; y,  
 E) tratar dicho material particulado con una solución de extracción para extraer la sustancia nanoparticulada del material particulado.

La sustancia nanoparticulada de la etapa A) puede comprender un sol de dióxido de manganeso. En este caso, la solución de extracción de la etapa E) puede comprender un agente reductor tal como ácido oxálico.

Un procedimiento para producir un material adsorbente puede comprender:

- a) proporcionar un sustrato de sílice porosa que tenga una densidad superficial de silanol de entre aproximadamente 20 y 150  $\text{\AA}^2/\text{OH}$  y una distribución bimodal de tamaños de poro con una primera población de poros que tenga un diámetro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 nm y una segunda población de poros que tenga un diámetro medio de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 10 nm, comprendiendo dicho sustrato una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo,  
 b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con

- i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o  
 ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o,  
 iii) un compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$ ; o  
 iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);

- c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;  
 d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$ ; y  
 e) hidrolizar el producto de d);  
 en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' es independientemente un grupo alquilo, arilo, dialquilamino o acilo, y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge.

Otro procedimiento para producir un material adsorbente puede comprender:

- a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, comprendiendo dicho sustrato una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo,  
 b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con

- i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o  
 ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o,  
 iii) un compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$ ; o  
 iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);

- c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo,  
 d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$ ; y  
 e) hidrolizar el producto de d);

en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' es independientemente un grupo alquilo, arilo, dialquilamino o acilo, y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, en el que la hidrolización en la etapa c) y/o la etapa e) comprende hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) y/o la etapa d) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua y en el que las reacciones de la etapa b) y/o la etapa d) se realizan en un disolvente hidrófobo.

Un procedimiento adicional para producir un material adsorbente puede comprender:

- a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, proporcionar comprende

- A) proporcionar una suspensión de una sustancia nanoparticulada en una solución acuosa de una sal de silicato;  
 B) acidificar dicha solución acuosa para formar un gel;  
 C) calentar dicho gel para formar un monolito;

D) formar un material particulado a partir de dicho monolito; y,  
 E) tratar dicho material particulado con una solución de extracción para extraer la sustancia nanoparticulada del material particulado para producir el sustrato de sílice porosa que tiene una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo;

5

b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con

i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$  en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o  
 ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o,  
 iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; o  
 iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);

10

c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;

15

d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; y

e) hidrolizar el producto de d);

20

en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' es independientemente un grupo alquilo, arilo, dialquilamino o acilo, y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge y en el que las reacciones de la etapa b) y la etapa d) se realizan en un disolvente hidrófobo.

Otro procedimiento más para producir un material adsorbente puede comprender:

25

a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, proporcionar comprende:

A) proporcionar una suspensión de una sustancia nanoparticulada en una solución acuosa de una sal de silicato, en la que la sustancia nanoparticulada comprende un sol de dióxido de manganeso;

30

B) acidificar dicha solución acuosa para formar un gel;

C) calentar dicho gel para formar un monolito;

D) formar un material particulado a partir de dicho monolito; y,

35

E) tratar dicho material particulado con una solución de extracción que comprende ácido oxálico para extraer la sustancia nanoparticulada del material particulado y para producir el sustrato de sílice porosa que tiene una densidad superficial de silanol de entre aproximadamente 20 y 150  $\text{Å}^2/\text{OH}$  y una distribución bimodal de tamaños de poro con una primera población de poros que tiene un diámetro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 nm y una segunda población de poros que tiene un diámetro medio de entre aproximadamente 6 y aproximadamente 10 nm;

40

b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con

i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o

ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o,

45

iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; o

iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);

c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo, en el que dicha hidrolización comprende hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua;

50

d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; y

55

e) hidrolizar el producto de d), en el que dicha hidrolización comprende hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa d) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua;

en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' es independientemente un grupo alquilo, arilo, dialquilamino o acilo, y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge y en el que las reacciones de la etapa b) y la etapa d) se realizan en un disolvente hidrófobo y en el que las etapas d) y e) se repiten entre 1 y 10 veces.

60

La presente invención también proporciona un material adsorbente producido mediante el procedimiento del primer aspecto anterior.

65

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un material adsorbente obtenido mediante el procedimiento del primer aspecto de la invención, que comprende sílice porosa, que tiene una pluralidad de cadenas

oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y que tienen una longitud máxima de 18 unidades M'-O, y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge y en el que al menos un M' por cadena oligomérica no es Si.

Las siguientes opciones pueden usarse junto con el segundo aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación adecuada.

- 10 Cada M' puede seleccionarse independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge. Cada M' puede ser Si, Zr o Ti. Por ejemplo, cada M' puede ser Si o cada M' puede ser Zr, o cada M' puede ser Ti. En una realización, cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr o Ti. En otra realización, cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge. En una realización adicional, cada M' se selecciona entre el grupo que consiste en Zr o Ti. Al menos un M' por cadena oligomérica no es Si, por ejemplo, cada M' por cadena oligomérica puede no ser Si. Como alternativa, al menos un M' por cadena puede ser Si.

- 20 La pluralidad de cadenas oligoméricas en el material adsorbente puede ser cada una idéntica o la pluralidad de cadenas oligoméricas en el material adsorbente puede ser una mezcla de dos o más cadenas oligoméricas diferentes. Cuando cada cadena oligomérica es idéntica, cada cadena oligomérica en el material adsorbente puede comprender al menos un M' que es Si o puede comprender al menos un M' que no es Si. Como alternativa, cada M' en cada cadena oligomérica puede no ser Si. En una alternativa adicional, cada cadena comprende al menos un átomo de Si y al menos un átomo de M' que no es Si. Cuando la pluralidad de cadenas oligoméricas en el material adsorbente es una mezcla de dos o más cadenas oligoméricas diferentes, al menos un M' en al menos una cadena oligomérica en el material adsorbente puede ser Si o al menos un M' en al menos una cadena oligomérica en el material adsorbente puede no ser Si. Como alternativa, cada M' en al menos una cadena oligomérica puede no ser Si. En una alternativa adicional, hay al menos una cadena que comprende un átomo de Si y al menos una cadena que comprende un átomo de M' que no es Si.

- 30 Cada cadena oligomérica puede ser ramificada o no ramificada. Una o más de las cadenas oligoméricas pueden comprender al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si. Por ejemplo, en una realización, cada cadena oligomérica en el material adsorbente comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si. En otra realización, al menos una cadena oligomérica en el material adsorbente comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si. El grupo aminoalquilo puede seleccionarse entre el grupo que consiste en  $-C_3H_6NH_2$ ,  $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ ,  $-C_3H_6N(CH_3)_2$ ,  $-C_3H_6N(C_2H_5)_2$ ,  $-C_3H_6NH(CH_3)$  y  $-C_3H_6NH(C_2H_5)$ , o puede seleccionarse entre el grupo que consiste en  $-C_2H_4N(C_2H_5)_2$  y  $-CH_2N(C_2H_5)_2$ , o puede seleccionarse entre el grupo que consiste en  $-C_2H_6NH_2$ ,  $-C_3H_6NHC_2H_4NH_2$ ,  $-C_3H_6N(CH_3)_2$ ,  $-C_3H_6N(C_2H_5)_2$ ,  $-C_3H_6NH(CH_3)$ ,  $-C_3H_6NH(C_2H_5)$ ,  $-C_2H_4N(C_2H_5)_2$  y  $-CH_2N(C_2H_5)_2$ . Cada cadena oligomérica puede tener solamente un único punto de unión a la superficie de la sílice porosa. Cada cadena oligomérica puede tener uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa. Cada cadena puede tener un punto de unión o cada cadena puede tener dos puntos de unión, o algunas cadenas pueden tener un punto de unión y otras pueden tener dos puntos de unión. En algunas realizaciones, ninguna cadena tiene más de dos puntos de unión. Cada cadena oligomérica tiene una cadena principal que tiene una longitud máxima de 18 unidades M'-O. Puede que no haya cadenas oligoméricas que tengan más de 18 unidades M'-O en su cadena principal. En este contexto, se considera que la cadena principal es la cadena más larga de átomos alternos de M' y O en una cadena que se une al sustrato.

- 50 El material adsorbente puede tener un tamaño de poro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 nm. Puede tener una distribución bimodal de tamaños de poro. Puede tener una primera población de poros que tiene un diámetro medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 nm y una segunda población de poros que tiene un diámetro medio de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 nm. Puede ser particulado. Puede tener un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu m$ . El material adsorbente puede tener un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $m^2/g$ . Puede tener una capacidad de adsorción de molibdeno de más de aproximadamente 450 mg de Mo/g de material adsorbente. Puede tener una capacidad de adsorción de wolframio de más de aproximadamente 850 mg de W/g de material adsorbente.

- 55 En una disposición, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente tiene una distribución bimodal de tamaños de poro que comprende una primera población de poros y una segunda población de poros, la primera población de poros que tiene un diámetro medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 nm y la segunda población de poros que tiene un diámetro medio de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 nm, en el que el material adsorbente es particulado con un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu m$  y un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $m^2/g$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH.

65 En otra disposición, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de

5 cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente es particulado, que tienen un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente que tienen una longitud máxima de 18 unidades M'-O, en el que cada M' es independientemente Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, en el que cada una de dichas cadenas oligoméricas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada cadena oligomérica tiene uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa.

10 En otra disposición más, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente es particulado, que tienen un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y una longitud máxima de 18 unidades M'-O, en el que cada M' es independientemente Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada cadena oligomérica tiene uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa y en el que una o más de las cadenas oligoméricas comprenden al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si.

20 En otra disposición, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente es particulado, que tienen un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente que tienen una longitud máxima de 18 unidades M'-O, en el que cada M' es independientemente Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada cadena oligomérica tiene uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa y en el que las cadenas oligoméricas carecen de grupos aminoalquilo.

30 En una disposición adicional, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente tiene un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente que tienen una longitud máxima de 18 unidades M'-O, en el que cada M' es independientemente Si, Zr o Ti, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada cadena oligomérica comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si y en el que cada cadena oligomérica tiene uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa.

40 En una disposición adicional más, se proporciona un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente tiene un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y Si tetravalente que tienen una longitud máxima de 18 unidades Si-O, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos Si-OH, en el que cada cadena oligomérica comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si y en el que cada cadena oligomérica tiene uno o dos puntos de unión a la superficie de la sílice porosa.

45 El material adsorbente del segundo aspecto se hace mediante el procedimiento del primer aspecto. El procedimiento del primer aspecto hace el material adsorbente del segundo aspecto.

50 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una o más especies objetivo en una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y la una o más especies objetivo, siendo dichas especies contaminantes de fórmula  $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$  o siendo un ion  $\text{D}^{4+}$ , en la que  $\text{Z}^1$  es Mo o W y D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf;

55 b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto de la invención que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden adicionalmente al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge, en el que al menos un M' no es Si, lo que da como resultado la puesta en contacto de la etapa b) para provocar que las especies contaminantes se unan al material adsorbente mediante la formación de al menos un enlace M'-O- $\text{Z}^1$  o M'-O-D; y,

60 c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b).

65 Las siguientes opciones pueden usarse junto con el tercer aspecto ya sea individualmente o en cualquier

combinación adecuada.

- 5 La especie contaminante puede ser de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$ . La especie objetivo puede ser de fórmula  $[Z^2O_4]$ .  $Z^1$  puede ser Mo o W.  $Z^2$  puede ser Tc o Re.  $Z^2$  o  $Z^1$  pueden ser radiactivos, o tanto  $Z^2$  como  $Z^1$  pueden ser radiactivos. La especie contaminante puede ser un ion  $D^{4+}$  o la especie contaminante puede comprender un ion  $D^{4+}$  o  $D(IV)$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf. La especie objetivo puede ser un ion  $X^{3+}$  o la especie objetivo puede comprender un ion  $X^{3+}$  o  $X(III)$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu. D o X pueden ser radiactivos, o tanto D como X pueden ser radiactivos.
- 10 El material adsorbente puede ser particulado. La puesta en contacto de la etapa b) puede comprender hacer pasar la solución de la etapa a) a través del material adsorbente. Puede comprender hacer pasar la solución a través de una columna que comprende el material adsorbente en forma de un material de relleno de columna. Las cadenas del material adsorbente comprenden al menos un M' que no es Si. La puesta en contacto de la etapa b) puede provocar que las especies contaminantes se unan al material adsorbente mediante la formación de al menos un enlace M'-O- $Z^1$  o M'-O-D, en el que M' es Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge.
- 15 El eluato en la etapa c) puede comprender especies objetivo purificadas. El procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa d) regenerar el material adsorbente; en la que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente. La etapa d) puede comprender hacer pasar la solución de regeneración a través del material adsorbente. Puede comprender dispersar el adsorbente en la solución de regeneración y después separar dicha solución del adsorbente. La solución de regeneración puede liberar especies de  $Z^1$  o D presentes en el material adsorbente en la solución de regeneración. La solución de regeneración puede ser una solución básica, puede tener un pH superior a aproximadamente 12. Puede comprender iones hidróxido. Por ejemplo, puede ser una solución de hidróxido. Puede comprender una solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos. La concentración de hidróxido total de la solución de regeneración puede ser de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M. El material adsorbente después de la etapa d) puede comprender menos de aproximadamente el 0,01 % (p/p) de  $Z^1$  o D.
- 20 El material adsorbente de la etapa b) puede comprender cadenas oligoméricas que tienen al menos un grupo aminoalquilo unido a un centro M', en el que cada M' en la cadena oligomérica es Si. La puesta en contacto de la etapa b) puede provocar que la una o más especies objetivo se unan al material adsorbente, por lo que el eluato en la etapa c) comprende la una o más especies contaminantes. El procedimiento puede comprender adicionalmente recoger el eluato en un recipiente, puede comprender adicionalmente poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente después de la etapa c), siendo dicha solución de elución capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución. El volumen de la solución de elución puede ser inferior al volumen de la solución de la etapa a). La solución de elución puede comprender una solución salina. Puede comprender sulfato de sodio y/o sulfato de amonio. La solución de elución puede ser una solución básica. Por ejemplo, puede tener un pH superior a aproximadamente 12. La solución de elución puede comprender iones hidróxido. Por ejemplo, puede ser una solución de hidróxido. Puede comprender hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de amonio. La solución de elución puede tener una concentración de sal total de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M. La solución de elución que contiene la especie objetivo puede recogerse en un recipiente separado del eluato que contiene la especie contaminante.
- 30 Las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un M' que no es Si. Cuando las cadenas oligoméricas comprenden al menos una que no es Si, una o más de las cadenas oligoméricas pueden comprender adicionalmente al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si. La puesta en contacto de la etapa b) puede provocar que las especies objetivo y las especies contaminantes se unan al material adsorbente. El procedimiento puede comprender adicionalmente recoger el eluato de la etapa c) en un recipiente. En esta alternativa, el procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa d') poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente de la etapa b), en la que dicha solución de elución puede ser capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo puede pasar a la solución de elución. El volumen de la solución de elución en la etapa d') puede ser inferior al volumen de la solución de la etapa a). La solución de elución puede comprender una solución salina. Puede comprender sulfato de sodio y/o sulfato de amonio. Puede tener una concentración de sal total de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 8 M. La etapa d') puede comprender adicionalmente recoger la solución de elución que contiene la especie objetivo en un recipiente. El procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa e) regenerar el material adsorbente, en el que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente. La etapa e) puede comprender hacer pasar la solución de regeneración a través del material adsorbente. La solución de regeneración puede liberar las especies contaminantes  $Z^1$  o D presentes en el material adsorbente en la solución de regeneración. La solución de regeneración puede ser una solución básica. Por ejemplo, puede tener un pH superior a aproximadamente 12. Puede comprender iones hidróxido. Por ejemplo, puede comprender una sal de hidróxido del Grupo I o Grupo II disuelta o puede comprender hidróxido de amonio disuelto. Por ejemplo, la solución de regeneración puede comprender hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos, por ejemplo, la solución de regeneración puede comprender una
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos. La concentración de hidróxido total puede ser de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M. El material adsorbente después de la etapa e) puede comprender menos de aproximadamente el 0,01 % (p/p) de  $Z^1$  o D. La solución de regeneración puede recogerse en un recipiente separado del eluato de la etapa c) y la solución de elución de la etapa d') durante o después de la regeneración de la etapa e).

El procedimiento puede comprender adicionalmente las siguientes etapas A) a C) antes de la etapa a):

- A) proporcionar una solución que comprende una o más especies objetivo y una o más especies contaminantes;  
 B) poner en contacto la solución de la etapa A) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y en el que cada una de dichas cadenas oligoméricas comprende una pluralidad de restos M'-OH; en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un M' que no es Si; y, en el que la afinidad del material adsorbente por la especie objetivo es inferior a la de la especie contaminante;  
 C) extraer el material adsorbente de la etapa B) con una solución de extracción para producir un extracto, siendo dicha solución de extracción capaz de extraer las especies objetivo del material adsorbente y siendo dicho extracto la solución de la etapa a).

La especie objetivo de la etapa A) puede ser un ion  $X^{3+}$  o puede comprender un ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu. La especie contaminante de la etapa A) puede ser un ion  $D^{4+}$  o puede comprender un ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf. La solución de la etapa A) puede comprender una especie parental que se desintegra con el tiempo para formar la especie objetivo, por lo que la especie parental es la especie contaminante. La especie parental puede ser de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  y la especie objetivo puede ser de fórmula  $[Z^2O_4]^-$ , en la que cuando  $Z^1 = Mo$ ,  $Z^2 = Tc$  o cuando  $Z^1 = W$ ,  $Z^2 = Re$ . La solución de extracción puede comprender una solución salina. La solución de extracción puede comprender eluato reciclado producido por la etapa c) del procedimiento. El procedimiento puede concentrar la especie objetivo.

En una realización, el material adsorbente en la etapa b) se produce mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto de la invención anterior o de acuerdo con el segundo aspecto de la invención anterior.

En una disposición, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

- a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en la que la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y la especie contaminante es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y X es Sc, Ga, Y, In o Lu, y  $Z^2$  es Tc o Re y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf;  
 b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, en el que el material adsorbente es particulado, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge;  
 y,  
 c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b).

En otra disposición, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

- a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en la que la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y la especie contaminante es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y X es Sc, Ga, Y, In o Lu, y  $Z^2$  es Tc o Re y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf;  
 b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge, en el que el material adsorbente está desprovisto de grupos aminoalquilo y en el que la puesta en contacto provoca que la especie contaminante se una al material adsorbente mediante la formación de al menos un enlace M'-O- $Z^1$  o M'-O-D;  
 c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b); y,  
 d) regenerar el material adsorbente, en el que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente, en la que la solución de regeneración libera especies  $Z^1$  o  $D^{4+}$  presentes en el material adsorbente en la solución de regeneración y en la que la solución de regeneración comprende una solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos, y tiene una concentración total de iones hidróxido de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M.

En otra disposición más, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

- 5 a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en la que la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y la especie contaminante es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y X es Sc, Ga, Y, In o Lu, y  $Z^2$  es Tc o Re y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf;
- 10 b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge, en el que al menos un M' es Si y las cadenas oligoméricas comprenden al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si, y en el que la puesta en contacto provoca que la especie objetivo se una reversiblemente al material adsorbente y las especies contaminantes se unan al material adsorbente mediante la formación de al menos una unión M'-O- $Z^1$  o M'-O-D;
- 15 c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b);
- d) poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente de la etapa b), en la que dicha solución de elución es capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución y en la que la solución de elución comprende una solución salina que comprende sulfato de sodio y/o sulfato de amonio; y,
- 20 e) regenerar el material adsorbente, en el que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente, en el que la solución de regeneración libera especies  $Z^1$  o  $D^{4+}$  presentes en el material adsorbente en la solución de regeneración y en el que la solución de regeneración comprende una solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o una mezcla de cualesquiera dos o
- 25 más de éstos.

En una disposición adicional, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento;

- 30 a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en la que la especie objetivo es de fórmula  $Z^2O_4^-$  o  $X^{3+}$  y la especie contaminante es de fórmula  $Z^1O_4^{2-}$  o  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y X es Sc, Ga, Y, In o Lu, y  $Z^2$  es Tc o Re y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf;
- b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' es Si y las cadenas oligoméricas comprenden al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si, y en el que la puesta en contacto provoca que la especie objetivo se una reversiblemente al material adsorbente; y,
- 35 c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b), en el que el eluato comprende la una o más especies contaminantes, en el que la etapa c) comprende adicionalmente poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente después de la etapa c), siendo dicha solución de elución capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución, y en el que la solución de elución comprende una solución salina que comprende sulfato de sodio, sulfato de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o cualquier combinación de cualesquiera dos o más de éstos.
- 40
- 45

En una disposición adicional, se proporciona un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

- 50 A) proporcionar una solución que comprende una o más especies objetivo y una o más especies contaminantes;
- B) poner en contacto la solución de la etapa A) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH; en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un M' que no es Si; y,
- 55 en el que la afinidad del material adsorbente por la especie objetivo es inferior a la de la especie contaminante;
- C) extraer el material adsorbente de la etapa B) con una solución de extracción para producir un extracto, siendo dicha solución de extracción capaz de extraer las especies objetivo del material adsorbente;
- 60 a) proporcionar el extracto de la etapa C) que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en el que la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y la especie contaminante es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y X es Sc, Ga, Y, In o Lu, y  $Z^2$  es Tc o Re y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf;
- 65 b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma: en el que el material adsorbente es particulado, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en

átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge; y,  
c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b).

5 De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto en un dispositivo concentrador de radioisótopos, para concentrar una especie objetivo a partir de una solución que comprende una o más especies contaminantes y la especie objetivo.

10 En una disposición, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para concentrar una especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  a partir de una solución que comprende una o más especies contaminantes y la especie objetivo de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  en la que  $Z^1 = Mo$  o  $W$  y  $Z^2 = Tc$  o  $Re$ .

15 En otra disposición, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para concentrar una especie objetivo de ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu, de una solución que comprende una o más especies contaminantes de ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf y las especies objetivo.

20 También se describe el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para separar una especie objetivo de una especie contaminante de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo.

25 En una disposición, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para separar una especie objetivo de una especie contaminante de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo en la que la especie contaminante es una especie parental que se desintegra con el tiempo para formar la especie objetivo. La desintegración puede ser desintegración radiactiva.

30 En otra disposición, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para separar una especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  de una especie contaminante de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo y en la que  $Z^1 = Mo$  o  $W$  y  $Z^2 = Tc$  o  $Re$ .

35 En otra disposición más, se proporciona el uso de un adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto para separar una especie objetivo de ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu, de una especie contaminante de ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf, de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo.

De acuerdo con la invención, se proporciona el uso de un material adsorbente de acuerdo con el segundo aspecto en un dispositivo concentrador de radioisótopos.

#### 40 Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra una imagen de microscopio electrónico (MEB) de sílice sinterizada usando el procedimiento de plantilla de  $MnO_2$ .

45 La **Figura 2** muestra una distribución de tamaño de poro de sílice sinterizada usando el procedimiento de plantilla de  $MnO_2$ .

50 La **Figura 3** muestra diagramas de análisis térmico de sílice sinterizada usando el procedimiento de plantilla de  $MnO_2$ .

La **Figura 4** es un diagrama de la unidad tetraédrica utilizada para modelar grupos tetravalentes de alcoxi metálico y aminoalquilsilano en cálculos de compatibilidad geométrica. Ambas unidades están representadas por la unidad tetraédrica  $EO_4$ .

55 La **Figura 5** muestra una configuración de unidades  $FO_4$  sobre la superficie del sustrato de sílice porosa utilizado para cálculos geométricos (Configuración 1).

La **Figura 6** muestra una segunda configuración de unidades  $EO_4$  sobre la superficie del sustrato de sílice porosa utilizado para cálculos geométricos (Configuración 2).

60 La **Figura 7** es un diagrama que muestra las opciones de acoplamiento A, B, C, D, E, F, G, H y M. Estos son materiales adsorbentes de sílice porosa hechos de acuerdo con los siguientes Procedimientos y correspondientes a las siguientes Combinaciones (véase también Tabla 2):

65 A - Procedimiento 2, Combinación 1  
B - Procedimiento 2, Combinación 3 o 4

- C - Procedimiento 3, Combinación 9, 12, 13 o 16
- D - Procedimiento 1, Combinación 6
- E - Procedimiento 1, Combinación 7 u 8 (SiO<sub>4</sub> (aminoalquilsilano + MO<sub>4</sub>))
- F - Procedimiento 1, Combinación 7 u 8
- G - Procedimiento 3, Combinación 10 o 14 (MO<sub>4</sub>(MO<sub>4</sub>))+ aminoalquilsilano)
- H - Procedimiento 3, Combinación (MO<sub>4</sub> + MO<sub>4</sub>/mezcla de aminoalquilsilano)
- M - Procedimiento 3, Combinación 9, 12, 13 o 16 (MO<sub>4</sub>(aminoalquilsilano) + MO<sub>4</sub>)

La **Figura 8** es un diagrama que muestra la adsorción de radioisótopos sobre materiales adsorbentes multifuncionales en la producción por generador de radioisótopos y procedimientos de purificación/concentración de radioisótopos:

(a) adsorción de un núclido parental (R1) sobre, y desorción/exclusión de un radioisótopo hijo (R2) de, una sílice funcionalizada con óxido metálico mixto en un generador de radioisótopos; M1 y M2 son, por ejemplo, independientemente Zr o Ti; y, (b) adsorción de un núclido parental (R1) sobre, y desorción de un radioisótopo hijo (R2) de, una sílice funcionalizada con óxido metálico en un generador de radioisótopos; M es, por ejemplo, ya sea Zr o Ti.

La **Figura 9** es un diagrama que muestra la adsorción de radioisótopos sobre materiales adsorbentes multifuncionales: (a) adsorción reversible (captura y liberación) de un radioisótopo hijo (R2) sobre, y exclusión de un núclido parental (R1) de, una sílice funcionalizada con aminoalquilo en un procedimiento de producción por generador de radioisótopos y de purificación/concentración de radioisótopos; y (b) la adsorción irreversible de un núclido parental (R1) y la adsorción reversible de un radioisótopo hijo (R2) sobre sílice funcionalizada con aminoalquilo y un óxido metálico mixto; M1 y M2 son, por ejemplo, independientemente Zr o Ti en un procedimiento de purificación/concentración de radioisótopos.

La **Figura 10** es un diagrama que muestra un posible procedimiento de "captura sin liberación" para el uso de materiales adsorbentes de la invención en un generador de <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo y/o <sup>188</sup>Re/<sup>188</sup>W. **Clave:** **A:** Eluyente salino normal; **B:** Columna de generador de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re usando adsorbente de sílice funcionalizada; **C:** Columna de purificación (que contiene adsorbente de sílice funcionalizada de acuerdo con la presente invención); **D:** Resolución de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re purificados.

La **Figura 11** es un diagrama que muestra un posible procedimiento de "captura sin liberación" para la purificación de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re, que muestra ambos (i) el uso de los materiales adsorbentes de la invención en el módulo de purificación de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re; y, (ii) el uso de un generador de <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo y/o <sup>188</sup>Re/<sup>188</sup>W acoplado con el módulo de purificación de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re.

**Clave:** **A:** Eluyente salino normal; **K1:** Columna de generador de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re; **C:** Agua; **B:** solución de NaOH 0,5 M; **K2:** Columna de purificación (que contiene adsorbente de sílice funcionalizada de acuerdo con la presente invención o adsorbente recuperable); **P:** Bomba; **EF-A:** Flujo de eluyente de A; **EF-B,C:** Flujo de eluyente de B y C; **W:** Desecho líquido de actividad baja; **F:** <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re purificados, solución; **PM:** Módulo de purificación.

La **Figura 12** es un diagrama que muestra un posible procedimiento de "captura y liberación (1)" para la purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re, que muestra el uso de los materiales adsorbentes de la invención en un módulo de purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re y en el generador de <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo y/o <sup>188</sup>Re/<sup>188</sup>W acoplado con módulo de purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re.

**Clave:** **A:** Solución de NaOH; **B:** Agua; **C:** Solución salina; **K1:** Columna de generador de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re usando adsorbente de sílice funcionalizada; **K2:** Columna de concentración de purificación (que contiene adsorbente de sílice funcionalizada de acuerdo con la presente invención o adsorbente recuperable); **P:** Bomba; **EF-E:** Flujo de eluyente de E; **EF-A,B:** Flujo de eluyente de A,B; **EF-C:** Flujo de eluyente de C; **EFC:** Circulación de flujo de eluyente; **E:** Eluyente acuoso no salino (por ejemplo, ácido acético/acetato/mezcla de solución de NaCl <0,05 % o solución de NaCl <0,05 %); **W:** Desechos de agua y lavado con NaOH; **F:** Solución concentrada y purificada de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re.

La **Figura 13** es un diagrama que muestra un posible procedimiento alternativo de "captura y liberación (II)" para la purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re, que muestra el uso de materiales adsorbentes de la invención en un módulo de purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re y en el generador de <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo y/o <sup>188</sup>Re/<sup>188</sup>W acoplado con un módulo de purificación/concentración de <sup>99m</sup>Tc y <sup>188</sup>Re.

**Clave:** **A:** Eluyente salino normal; **B:** Eluyente salino estéril; **K1:** Columna de generador de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re; **K2:** Columna de retirada de sal/cloruro; **K3:** Columna de concentración-purificación (que contiene adsorbente de sílice funcionalizada de acuerdo con la presente invención); **EF-B:** Flujo de eluyente de B; **EF-A:** Flujo de eluyente de A; **W:** Desechos líquidos de baja actividad, **F:** Solución concentrada de <sup>99m</sup>Tc- o <sup>188</sup>Re, **PCM:** Módulo de purificación/concentración.

La **Figura 14** es un gráfico que muestra la capacidad de adsorción de W y Mo de adsorbentes funcionalizados con MO<sub>4</sub> en función de (a) el área superficial específica; y, (b) la concentración de grupo silanol del sustrato de

sílice utilizado durante la síntesis.

La **Figura 15** es un gráfico que muestra la capacidad de intercambio aniónico de los adsorbentes funcionalizados con R<sup>n</sup> en función de **(a)** el área superficial específica; y, **(b)** la concentración de grupo silanol del sustrato de sílice utilizado durante la síntesis,

la **Figura 16(a)** es un gráfico que ilustra el concepto del procedimiento de elución temprana y la acumulación de radiactividad de <sup>99m</sup>Tc en un generador eluido con un régimen de elución temprana: **a**, Radioactividad de <sup>99m</sup>Mo; **b**, Acumulación de radiactividad de <sup>99m</sup>Tc desde el principio; **c**, Acumulación de radiactividad de <sup>99m</sup>Tc después de la primera elución; **d**, Radioactividad de <sup>99m</sup>Tc acumulada/eluida a eluciones de 6 horas; **e**, Actividad específica de <sup>99m</sup>Tc en el sistema de acumulación de radiactividad de <sup>99m</sup>Tc (desde el principio); **(b)** es un gráfico que muestra la eficacia del "aumento de rendimiento de producción de mTc para el generador eluido con un régimen de elución temprana en comparación con el que normalmente se eluyó en el punto temporal de la acumulación máxima de <sup>99m</sup>Tc. Las marcas cuadradas son datos experimentales y la línea discontinua son resultados de cálculo teóricos.

La **Figura 17** muestra perfiles de elución de <sup>99m</sup>Tc para: **a**, el eluato de la columna de generador de <sup>99m</sup>Tc (utilizada en el Ejemplo 6 sin acoplamiento con una columna de concentración) que contiene adsorbentes funcionalizados con MO<sub>4</sub> de la invención; **b**, el eluato concentrado eluido de la columna de concentración (utilizada en el Ejemplo 6 en combinación con una columna de generador) que contiene adsorbentes funcionalizados con R<sup>n</sup> de la invención.

La **Figura 18** muestra la medición espectrométrica de rayos gamma de eluatos de <sup>99m</sup>Tc antes y después de la concentración: **a**, el eluato de la columna de generador de <sup>99m</sup>Tc que contiene adsorbentes funcionalizados con MO<sub>4</sub> de la invención *antes* de realizar un procedimiento posterior de concentración/purificación de <sup>99m</sup>Tc; **b**, el eluato concentrado/purificado *después* de usar una columna de concentración/purificación que contiene MO<sub>4</sub>- y adsorbentes funcionalizados con R<sup>n</sup> de la invención.

La **Figura 19** muestra los valores de coeficiente de distribución (K<sub>d</sub>) de iones de [<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> en soluciones de NaCl de acidez pH = 8,5 para adsorbentes multifuncionales utilizados en procedimientos de purificación/concentración de radioisótopos. *Clave:* Adsorbente A: Sílice funcionalizada con aminoalquilo terciario (3-dietilaminoalquilo) de acuerdo con la presente invención (*círculo en blanco*); Adsorbente B: Sílice mixta funcionalizada con aminoalquilo terciario (3-dietilaminoalquilo)/TiOH de acuerdo con la presente invención (*cuadrado en blanco*); Adsorbente comparativo C: Sílice funcionalizada con aminoalquilo cuaternario Accell QMA SePak® no de acuerdo con la presente invención (*círculo en negro*); Adsorbente comparativo D: Celulosa funcionalizada con aminoalquilo terciario DEAE (dietil aminoetil)-celulosa no de acuerdo con la presente invención (*cuadrado en negro*).

La **Figura 20** muestra **(a)** un gráfico de carga de <sup>99m</sup>Tc desde una solución de NaCl al 0,01 % + Na[<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub>] de acidez pH = 6 (que se simula basándose en un eluato de <sup>99m</sup>Tc de un generador de <sup>99m</sup>Tc después de pasar a través de una columna de resina de intercambio iónico (DOWEX®AG-50W-X8 en forma plateada) para retirar iones Cl<sup>-</sup> de la solución de NaCl al 0,9 % utilizada en la elución del generador) en una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de adsorbente B (aminoalquilo terciario mixto (3-dietil aminoalquilo)/Sílice funcionalizada con TiOH sinterizada en la presente invención) [*cuadrado en blanco*] en comparación con una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de Adsorbente Comparativo C (sílice funcionalizada con aminoalquilo cuaternario Accell QMA SePak®) [*círculo en negro*]; **(b)** un gráfico de elución de <sup>99m</sup>Tc con solución de NaCl al 0,9 % (pH = 5) de una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de adsorbente B [*cuadrado en blanco*] en comparación con una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de Adsorbente Comparativo C [*círculo sólido*]; **(c)** un gráfico de la acumulación de actividad de <sup>99m</sup>Tc y el perfil de elución para un procedimiento de purificación/concentración basado en el concepto de "captura y liberación" utilizado en un procedimiento ULTRALUTE® concentrador de radioisótopos (por ejemplo, como se ha descrito anteriormente para la Figura 13) usando una columna de purificación/concentración (K3 en la Figura 13) rellena con 100 mg de Adsorbente B sinterizado de acuerdo con la presente invención. La columna de retirada de cloruro (K2 en la Figura 13) está compuesta por la resina de intercambio catiónico DOWEX®AG-50W-X8 en forma plateada.

La **Figura 21** muestra **(a)** un gráfico de carga de <sup>99m</sup>Tc de una solución de NaCl al 0,025 % + Na[<sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub>] de acidez pH = 6 en una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de cada uno de: Adsorbente A: Sílice funcionalizada de aminoalquilo terciario (3-dietil aminoalquilo) de acuerdo con la presente invención (*círculo en blanco*); Adsorbente B: Sílice mixta funcionalizada con aminoalquilo terciario (3-dietil aminoalquilo)/TiOH de acuerdo con la presente invención (*cuadrado en blanco*) en comparación con el Adsorbente Comparativo C: Sílice funcionalizada con aminoalquilo cuaternario Accel1 QMA SePak® (*círculo en negro*) y/o Adsorbente Comparativo D: Celulosa funcionalizada con aminoalquilo terciario DEAE (dietil aminoetil)-celulosa (*cuadrado en negro*); **(b)** un gráfico de elución de <sup>99m</sup>Tc con solución de NaCl al 0,9 % (pH = 5) de una columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de Adsorbente A (*círculo en blanco*) y/o Adsorbente B (*cuadrado en blanco*) en comparación con el Adsorbente Comparativo C (*círculo en negro*) y/o Adsorbente

Comparativo D (*cuadrado en negro*); (c) un gráfico de carga de  $^{99m}\text{Tc}$  de una solución de NaCl al 0,025 % + ácido acético 0,5 M +  $\text{Na}[^{99m}\text{TcO}_4]$  de acidez pH = 2,35-2,46 en columnas de purificación/concentración rellenas con 100 mg de Adsorbente A (*círculo en blanco*) y/o Adsorbente B (*cuadrado en blanco*) en comparación con el Adsorbente Comparativo C (*círculo en negro*) y/o Adsorbente Comparativo D (*cuadrado en negro*); (d) un gráfico de elución de  $^{99m}\text{Tc}$  con solución de NaCl al 0,9 % + NaOH 0,15 M (pH = 13) de la columna de purificación/concentración rellena con 100 mg de Adsorbente A (*círculo en blanco*) y/o Adsorbente B (*cuadrado en blanco*) en comparación con el Adsorbente Comparativo C (*círculo en negro*) y/o Adsorbente Comparativo D (*cuadrado en negro*).

## 10 Definiciones

Como se usa en la presente solicitud, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la frase "una especie objetivo" también incluye una pluralidad de especies objetivo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende" significa "que incluye". Las variaciones de la expresión "que comprende", tales como "comprende" y "comprenden", tienen significados correspondientemente variados. Como se usan en el presente documento, las expresiones "que incluye" y "que comprende" no son exclusivas. Por tanto, por ejemplo, una solución "que comprende" disolvente y una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo puede consistir exclusivamente en el disolvente, las especies contaminantes y las especies objetivo o puede contener otros componentes, por ejemplo, iones tampón, sales, disolventes, etc. Como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende" no implica que el número entero o los números enteros especificados representen una parte importante del conjunto.

Como se usa en el presente documento el término "pluralidad" significa más de uno. En determinados aspectos específicos o realizaciones, una pluralidad puede significar 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ ,  $10^7$ ,  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $10^{14}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{16}$ ,  $10^{17}$ ,  $10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $10^{20}$ , o más, y cualquier número entero derivable del mismo y cualquier intervalo derivable del mismo.

Se comprenderá que el uso del término "aproximadamente" en el presente documento en referencia a un valor numérico citado incluye el valor numérico citado y valores numéricos dentro de más o menos el diez por ciento del valor citado a menos que el contexto indique lo contrario. La expresión "aproximadamente 0" puede referirse a un intervalo entre exactamente 0 y 0,01.

Se comprenderá que el uso del término "entre" en el presente documento cuando se refiere a un intervalo de valores numéricos abarca los valores numéricos en cada punto final del intervalo. Por ejemplo, un área superficial por grupo silanol de entre aproximadamente 20 y aproximadamente  $150 \text{ \AA}^2/\text{OH}$  incluye un área superficial por grupo silanol de aproximadamente  $20 \text{ \AA}^2/\text{OH}$  y un área superficial por grupo silanol de aproximadamente  $150 \text{ \AA}^2/\text{OH}$ .

Como se usa en el presente documento, el término "eluato" puede referirse a una solución obtenida por elución, es decir, "eluato" puede referirse a cualquier solución que comprenda una o más especies químicas que se hayan extraído de un material adsorbente por medio de un disolvente o solución de elución o eluyente, independientemente del procedimiento mediante el cual el eluato se separa del material adsorbente. El eluato puede obtenerse haciendo pasar un eluyente a través de un lecho o columna de material adsorbente, ya sea por gravedad o a través del uso de vacío o presión. Se comprenderá que el eluato también puede obtenerse mediante cualquier medio adecuado de puesta en contacto de un eluyente con el material adsorbente, por ejemplo, a través de agitación o mezcla de una mezcla de un eluyente y material adsorbente y recogiendo el eluato como sobrenadante después de la centrifugación o como filtrado después de la filtración.

## 50 Descripción detallada

La presente invención se refiere a nuevos materiales adsorbentes con selectividad y funcionalidad mejoradas. Estos materiales adsorbentes combinan las ventajas de la sílice de área superficial grande, que puede generarse usando un nuevo procedimiento de formación de gel con plantilla de nanopartículas, con la multifuncionalidad de capas de grupos funcionales (incluyendo en determinadas realizaciones óxidos metálicos tetravalentes y/o grupos silanol y/o aminoalquilsilanos). Esto da como resultado materiales adsorbentes multifuncionales que son capaces de adsorber selectivamente solutos a través de quimisorción y adsorber especies iónicas de interés a través de intercambio iónico controlado por pH y/o adsorción coordinada.

La siguiente descripción detallada transmite realizaciones de ejemplo de la presente invención con suficiente detalle para permitir a los expertos en la materia poner en práctica la presente invención. Las características o limitaciones de las diversas realizaciones que se describen no limitan necesariamente otras realizaciones de la presente invención o la presente invención en su conjunto. Por tanto, la siguiente descripción detallada no limita el alcance de la presente invención, que se define solamente por las reivindicaciones.

*Producción de material adsorbente*

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material adsorbente, que comprende:

- 5 a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, comprendiendo dicho sustrato una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo,  
 b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con
- 10 i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1; o  
 ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o,  
 iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; o  
 iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);
- 15 c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;  
 d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; y  
 e) hidrolizar el producto de d);
- 20 en el que cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' puede ser igual o diferente y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge.

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material adsorbente, que comprende:

- 25 a) proporcionar un sustrato de sílice porosa, comprendiendo dicho sustrato una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo,  
 b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con uno o más compuestos de fórmula  $M(L^1L^2L^3L^4)$ , en la que cada M es, independientemente, Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, y en la que  
 30  $L^1$  es OR';  
 $L^2$  es independientemente OR' o R;  
 $L^3$  y  $L^4$  son cada uno independientemente OR' o R";  
 en el que R es un grupo alquilo, cada OR' es un grupo hidrolizable en el que cada R' puede ser igual o diferente y R'' es un grupo aminoalquilo;  
 35 c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;  
 d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos de fórmula  $M(L^1L^2L^3L^4)$ , en la que  $L^1 = L^2 = L^3 = L^4 = OR'$  y M no es Si o al menos uno de entre  $L^3$  y  $L^4$  es R" y M es Si; y,  
 e) hidrolizar el producto de d);
- 40 En la presente realización, se comprenderá que M, de  $L^1$  a  $L^4$ , R' y R" en la etapa b) pueden ser iguales o diferentes a los utilizados en la etapa d) a condición de que estén dentro del mismo alcance definido.

#### *Sustrato de sílice*

- 45 El sustrato de sílice porosa de la etapa a) comprende una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie de la misma. El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede tener un área superficial por grupo silanol de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 150  $\text{Å}^2/\text{OH}$ , o entre aproximadamente 30 y 140, 30 y 120, 30 y 110, 30 y 100, 35 y 95, 40 y 80, 40 y 100, 30 y 80, 35 y 70, 20 y 70, 20 y 60, 40 y 60, 40 y 50, 20 y 50, 40 y 90, 40 y 55 o 40 y 45  $\text{Å}^2/\text{OH}$ , por ejemplo, , aproximadamente 20, 25, 30, 35, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 55, 60, 65, 70,  
 50 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145 o 150  $\text{Å}^2/\text{OH}$ . La densidad de grupos silanol sobre la superficie del adsorbente de sílice puede ajustarse de manera que el número de reacciones de condensación que se producen en las etapas b) a e) esté en el nivel deseado. También puede ajustarse de manera que las interacciones estéricas y el solapamiento espacial que después ocurrirían entre los compuestos unidos a los grupos silanol sobre la superficie de la sílice estén en un nivel adecuadamente bajo. La densidad de silanol puede controlarse o modificarse usando cualquier procedimiento o técnica adecuados. Por ejemplo, la densidad puede controlarse o modificarse durante la síntesis del sustrato de sílice porosa alterando uno o más de entre el pH de la solución de gelificación, la concentración de la solución de silicato, el tiempo de gelificación y/o la temperatura de secado del xerogel.
- 55 El sustrato de sílice porosa utilizado en la etapa a) puede tener un tamaño de poro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 nm, o entre aproximadamente 2 y 5, 2 y 8, 3 y 10, 3 y 8, 4 y 8, 4 y 10, 5 y 6, 5 y 8, 5 y 10, 6 y 10, 6 y 8, 7 y 10, 8 y 10, 9 y 10, 3 y 6, 2 y 6, 2 y 3 o 2 y 4 nm, por ejemplo, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5 o 10 nm. Los expertos en la materia pueden determinar el tamaño de poro usando, por ejemplo, procedimientos de adsorción/desorción de nitrógeno o hidrógeno.
- 60 El sustrato de sílice porosa utilizado en la etapa a) puede tener una distribución bimodal de tamaños de poro que
- 65

comprende una primera población de poros y una segunda población de poros. La primera población de poros puede tener un diámetro medio de aproximadamente 4 nm o de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 nm, o aproximadamente de 2 a 4, de 4 a 6, o de 3 a 5 nm, o aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6 nm. La segunda población de poros puede tener un diámetro medio de aproximadamente 8 nm, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 nm, o aproximadamente de 6 a 8, de 8 a 10, o de 7 a 9 nm, o de aproximadamente 6, 7, 8, 9, 10 nm. El diámetro medio de los poros en la sílice porosa puede determinarse usando cualquier técnica adecuada conocida en la materia, por ejemplo, midiendo una isoterma de adsorción y/o desorción de gas (por ejemplo, nitrógeno) y/o utilizando técnicas de dispersión de luz tales como difracción de rayos X. El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede ser particulado. Las partículas de sustrato de sílice porosa pueden ser esféricas, sustancialmente esféricas, aciculares, planas, escamosas, prismoidales, poliédricas, fibrosas, irregulares, esferoidales o granulares, o pueden tener alguna otra forma, o pueden tener una combinación de estas formas. Cuando las partículas no son esféricas, el diámetro de una partícula puede tomarse como el diámetro hidrodinámico o puede tomarse como la dimensión mínima de una partícula (por ejemplo, un espesor) o la dimensión máxima de una partícula (por ejemplo, una longitud) o la dimensión media de una partícula.

Las partículas de sustrato de sílice porosa pueden tener un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  o menos de aproximadamente 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20 o 15  $\mu\text{m}$ , o de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , 10 y 50, 50 y 100 o 20 y 70  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, aproximadamente 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 o 10  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula del sustrato de sílice porosa puede medirse usando cualquier técnica adecuada conocida en la materia, por ejemplo, dispersión dinámica de luz, tamizado, difracción láser, microscopía, LALLS etc.

El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede tener un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , o de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 700, 500 y 1000, 700 y 900, 300 y 500, 325 y 475, 500 y 625  $\text{m}^2/\text{g}$ , o aproximadamente 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575, 600, 625, 650, 675, 700, 725, 750, 775, 800, 825, 850, 875, 900, 925, 950, 975 o 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ . El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede tener un volumen vacío de entre aproximadamente 0,5 ml/g a aproximadamente 1,5 ml/g, o de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0, 0,9 y 1,3 o 1,0 y 1,5 ml/g, o aproximadamente 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 o 1,5 ml/g. El área superficial específica y/o el volumen vacío de la sílice porosa pueden determinarse usando cualquier técnica adecuada conocida en la materia, por ejemplo, recogiendo experimentalmente una isoterma de adsorción de gas (por ejemplo, nitrógeno) y mediante el cálculo posterior usando, por ejemplo, la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### Compuestos de silicio

En la etapa b) i), el compuesto de silicio de fórmula  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  puede ser un alcoxisilano ( $n = 0$ ) o puede ser un alquilalcoxisilano ( $n = 1$ ). El grupo alquilo R puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Puede ser de cadena lineal o puede ser ramificado. Puede ser alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$ , o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ .

El grupo hidrolizable OR' puede ser cualquier grupo susceptible de ser hidrolizado. Por ejemplo, el grupo hidrolizable -OR' puede ser cualquier grupo que reaccione con el agua para formar un grupo -OH, produciendo, como subproducto, una molécula de R'OH. El grupo hidrolizable OR' puede ser un grupo alcoxi. R' puede ser como se ha descrito anteriormente para R. En la fórmula  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  n puede ser 0 o n puede ser 1. En la etapa b) i), el compuesto de silicio de fórmula  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  puede ser un tetralcoxisilano, por ejemplo, tetraetilortosilicato (tetraetoxisilano), tetrametilortosilicato (tetrametoxisilano) o tetrapropilortosilicato (tetrapropoxisilano) o algún otro tetralcoxisilano. En la etapa b) i), el compuesto de silicio de fórmula  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  puede ser un alquilalcoxisilano, por ejemplo, metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano o etiltrietoxisilano, o algún otro alquilalcoxisilano. OR' puede ser un grupo alquil o aril carboniloxi, por ejemplo, un grupo acetoxi. OR' puede ser un grupo oximo, por ejemplo, un aldoximo o un cetoximo, por ejemplo, metiletilcetoximo. OR' puede ser un grupo ariloxi, por ejemplo, fenoxi. Cada OR' en el compuesto de silicio de fórmula  $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  puede ser igual o diferente.

La reacción entre los grupos silanol del sustrato de sílice porosa en la etapa a) y un compuesto de acuerdo con la etapa b) i) puede representarse mediante la Ecuación 1;



De acuerdo con la Ecuación 1, el producto de la etapa b) es -O-Si-O-Si-(O-R')<sub>3</sub>-

#### Compuestos de aminoalquilsilano

En la etapa b) ii), el aminoalquilsilano de fórmula  $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio puede ser, por ejemplo, un (aminoalquil)alquildialcoxilquilsilano. El grupo alquilo en el (aminoalquil)alquildialcoxilquilsilano puede ser como se ha descrito anteriormente para R. En la etapa b) ii), el aminoalquilsilano de fórmula  $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio puede ser un aminoalquiltrialcoxisilano. En la fórmula  $\text{R}''_m\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$ , n puede ser 0 o n puede ser 1. En la fórmula

$R'_m R'_n \text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$   $m$  puede ser 1 o  $m$  puede ser 2. El aminoalquilsilano puede ser, por tanto, de fórmula  $R''\text{Si}(\text{OR}')_3$ ,  $R''_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  o  $R''\text{RSi}(\text{OR}')_2$ . El aminoalquilsilano de fórmula  $R''_2\text{RSi}(\text{OR}')_2$  (es decir, en el que  $m$  es 2 y  $n$  es 1) no tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio. Los grupos hidrolizables unidos a silicio pueden ser grupos alcoxi. Los grupos hidrolizables pueden ser como se ha descrito anteriormente para  $\text{OR}'$ . El grupo aminoalquilo  $R''$  puede ser un grupo alquilo sustituido con amino, por ejemplo, aminometilo, aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, aminopentilo, aminohexilo, aminoheptilo, aminooctilo, aminononilo o aminodecilo. El grupo aminoalquilo puede ser lineal o ramificado. El grupo aminoalquilo puede comprender una amina primaria, secundaria o terciaria. La cadena de alquilo del grupo aminoalquilo puede comprender menos de 15 átomos de carbono o puede tener menos de 15 átomos de carbono de longitud, por ejemplo, puede tener menos de 15 o menos de 13, 10, 8, 6, 4 o 2 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener entre 15 y 1 átomos de carbono o entre 15 y 8, 10 y 5, u 8 y 1 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 átomos de carbono, o puede tener menos de 15 átomos de carbono de longitud, o menos de 13, 10, 8, 6, 4 o 2 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener entre 15 y 1 átomos de carbono de longitud, o entre 15 y 8, 10 y 5, u 8 y 1 átomos de carbono, por ejemplo, tal vez 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 átomos de carbono de longitud. Uno o más de los grupos alquilo sustituidos con amino unidos al silicio también pueden comprender, como sustituyente, uno o más grupos N-(aminoalquilo). Cada grupo N-(aminoalquilo) puede ser independientemente un grupo alquilo sustituido con amino, por ejemplo, N-aminometilo, N-aminoetilo, N-aminopropilo, N-aminobutilo, N-aminopentilo, N-aminohexilo, N- aminoheptilo, N-aminooctilo, N-aminononilo o N-aminodecilo. Cada grupo N-aminoalquilo puede ser independientemente lineal o ramificado. Cada grupo N-aminoalquilo puede comprender individualmente una amina primaria, secundaria o terciaria. En la etapa b) ii), el aminoalquilsilano de fórmula  $R'_m R'_n \text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio puede ser, por ejemplo, (3-aminopropil) metildimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ , (3-aminopropil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ , 3-aminopropiltrimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ , 3-aminopropiltrietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ , [N (β-aminoetil)γ-aminopropil]metildimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ , [N (β-aminoetil)γ-aminopropil]metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ , N(β-aminoetil)γ-aminopropiltrimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ , N(β-aminoetil)γ-aminopropiltrietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ , (3-dietilaminopropil)metildimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ ; (3-dietilaminopropil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , 3-dietilaminopropiltrimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , 3-dietilaminopropiltrietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , (3-dietilaminometil)metildimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , (3-dietilaminometil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , 3-dietilaminometiltrimetoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , 3-dietilaminometiltrietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , (3-dietilaminoetil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , (3-dietilaminoetil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , (3-dietilaminoetil)metildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  o 3-dietilaminoetilmetildietoxisilano  $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ .

La reacción entre los grupos silanol del sustrato de sílice porosa en la etapa a) y un compuesto de acuerdo con la etapa b) ii) puede representarse mediante la Ecuación 2:



De acuerdo con la Ecuación 2, el producto de la etapa b) es  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-(\text{R}'-\text{O})_2\text{Si}-\text{R}''$ .

#### Compuestos de Fórmula $M(\text{OR}')_4$

En la etapa b) iii), el compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$  puede ser  $\text{Zr}(\text{OR}')_4$  o  $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ , en el que el grupo hidrolizable  $\text{OR}'$  puede ser como se ha descrito anteriormente. El compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$  puede ser  $\text{Hf}(\text{OR}')_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OR}')_4$ ,  $\text{Th}(\text{OR}')_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OR}')_4$  o  $\text{Ge}(\text{OR}')_4$ , en el que el grupo hidrolizable  $\text{OR}'$  puede ser como se ha descrito anteriormente. En la etapa b) iii), el compuesto de fórmula  $M(\text{OR}')_4$  puede ser, por ejemplo,  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Hf}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Th}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Th}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Th}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Th}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$  o  $\text{Ge}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ .

La reacción entre los grupos silanol del sustrato de sílice porosa en la etapa a) y un compuesto de acuerdo con la etapa b) iii) puede representarse mediante la Ecuación 3:



De acuerdo con la Ecuación 3, el producto de la etapa b) es  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{M}-(\text{OR}')_3$ .

#### Condiciones de reacción

En la etapa b) iv), la mezcla de dos o más de entre i) a iii) puede comprender un compuesto de fórmula  $R'_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ , en el que  $R'$  es un grupo alquilo y  $n$  es 0 o 1 y un aminoalquilsilano de fórmula  $R'_m R'_n \text{Si}(\text{OR}')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en los que  $m$  es 1 o 2 y  $n$  es 0 o 1. En la etapa b) iv), la mezcla de dos o más de entre i) a iii) puede comprender un compuesto de fórmula  $R'_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ , en el que  $R'$  es un grupo alquilo y  $n$  es

0 o 1 y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ . En la etapa b) iv), la mezcla de dos o más de entre i) a iii) puede comprender un aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en el que m es 1 o 2 y n es 0 o 1, y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ . En la etapa b) iv), la mezcla de dos o más de entre i) a iii) puede comprender un compuesto de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en la que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1, un aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en la que m es 1 o 2 y n es 0 o 1, y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ .

La etapa b) puede realizarse en un disolvente hidrófobo. El disolvente hidrófobo puede ser tolueno, benceno, cloroformo, dietil éter, hexano, ciclohexano, pentano o ciclopentano, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos. El disolvente hidrófobo puede ser insoluble en agua. En este contexto, "insoluble" puede referirse a tener una solubilidad en agua a 25 °C de menos de 15.000 mg/l o menos de 10.000, 5.000, 1.000, 500, 100, 50, 20, 10, 5, 2 o 1 mg/l, o entre aproximadamente 15.000 y 5 mg/l, o 15.000 y 5.000, 10.000 y 1.000, 5.000 y 10, 10.000 y 100, 100 y 10, 50 y 5, 10 y 1, o 5 y 1 mg/l, por ejemplo, 15.000, 10.000, 5.000, 1.000, 500, 100, 50, 20, 10, 5, 2 o 1 mg/l. El disolvente hidrófobo puede ser uno que se separe del agua cuando se mezcle con la misma. Se reconocerá que puede haber cierto grado de disolución del disolvente hidrófobo en agua y del agua en el disolvente hidrófobo.

La etapa c) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) con una cantidad estequiométrica de agua. La etapa c) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) sustancialmente sin exceso de agua presente. La cantidad estequiométrica de agua puede determinarse usando las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 4 a 6) y la elección de la ecuación puede depender de si la etapa b) comprende hacer reaccionar los grupos silanol de la etapa a) con i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1 (Ecuación 4), ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en la que m es 1 o 2 y n es 0 o 1 (Ecuación 5) o iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$  (Ecuación 6):



La cantidad estequiométrica de agua puede ser una relación molar de aproximadamente 1: 1 de grupos  $OR'$  hidrolizables a agua. La relación molar de grupos  $OR'$  hidrolizables a agua puede estar entre aproximadamente 0,5:1 y 1,5:1, 0,75:1 y 1,25:1, 0,75:1 y 1,5:1, 0,75:1 y 1:1, 0,8:1 y 1,2:1, 0,9:1 y 1,1:4, o puede ser de aproximadamente 0,5: 0,6:1, 0,70:1, 0,75:1, 0,80:1, 0,85:1, 0,90:1, 0,95:1, 1,00:1, 1,05:1, 1,10:1, 1,15:1, 1,20:1, 1,25:1, 1,30:1: 1,4:1 o 1,5:1. En consecuencia, la expresión "cantidad aproximadamente estequiométrica de agua" puede referirse a una relación molar de grupos  $OR'$  hidrolizables a agua de entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 1,5:1, o entre aproximadamente 0,75:1 y 1,25:1, 0,75:1 y 1,5:1, 0,75:1 y 1:1, 0,8:1 y 1,2:1, 0,9:1 y 1,1:1, o aproximadamente 0,5:1,0,6:1,0,70:1,0,75:1,0,80:1,0,85:1,0,90:1, 0,95:1, 100:1, 1,05:1, 1,10:1, 1,15:1, 1,20:1, 1,25:1, 1,30:1: 1,4:1 o 1,5:1. Una ventaja de añadir una cantidad de agua aproximadamente estequiométrica en la etapa c) es que se cree que la conversión de grupos hidrolizables en grupos  $-OH$  en compuestos unidos a la superficie de la sílice es mayor que si se usan cantidades significativamente no estequiométricas. Una ventaja adicional de añadir una cantidad estequiométrica de agua en la etapa c) es que en la etapa d) posterior, las reacciones de condensación entre el aminoalquilsilano y/o el compuesto de fórmula  $M(OR')_4$  y los grupos  $-OH$  unidos directa o indirectamente a la superficie de la sílice aumentan en comparación con cuando se usan cantidades significativamente no estequiométricas. El exceso de agua añadida en la etapa c) que no reacciona con grupos hidrolizables sobre la superficie de la sílice sería libre de experimentar una reacción de condensación con los compuestos de la etapa d), pero dado que estos compuestos pueden no estar unidos covalentemente a la superficie de la sílice, dichas reacciones no darían como resultado la funcionalización de la superficie del adsorbente de sílice.

En la etapa d), los grupos hidroxilo sopladados en la etapa c) pueden hacerse reaccionar con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en los que m es 1 o 2 y n es 0 o 1, y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ . En la etapa d), el aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio puede ser un (aminoalquil)alquildialcoxilalquilsilano. El grupo alquilo puede ser como se ha descrito anteriormente para R. En la etapa b) ii), el aminoalquilsilano de fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio puede ser un aminoalquiltrialcoxilalquilsilano. En la fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ , n puede ser 0 o n puede ser 1. En la fórmula  $R^mR_nSi(OR')_{4-n-m}$ , m puede ser 1 o m puede ser 2. Por tanto, el aminoalquilsilano puede ser de fórmula  $R^mSi(OR')_3$ ,  $R^m_2Si(OR')_2$  o  $R^mRSi(OR')_2$ . Los grupos hidrolizables unidos a silicio pueden ser grupos alcoxi. Los grupos hidrolizables pueden ser  $OR'$  como se ha descrito anteriormente. El grupo aminoalquilo  $R''$  puede ser un grupo alquilo sustituido con amino lineal o ramificado que comprende una amina primaria, secundaria o terciaria como se ha descrito anteriormente. Uno o más de los grupos alquilo sustituidos con amino unidos al silicio también pueden comprender, como sustituyente, uno o más grupos N-(aminoalquilo) como se han descrito anteriormente. En la etapa d), el compuesto de fórmula  $M(OR')_4$  puede ser  $Zr(OR')_4$  o  $Ti(OR')_4$ , en el que el grupo hidrolizable  $OR'$  puede ser como se ha descrito anteriormente. El compuesto de fórmula  $M(OR')_4$  puede ser  $Hf(OR')_4$ ,  $Sn(OR')_4$ ,  $Th(OR')_4$ ,

Pb(OR')<sub>4</sub> o Ge(OR')<sub>4</sub>, en el que el grupo hidrolizable OR' puede ser como se ha descrito anteriormente. En la etapa b) iii), el compuesto de fórmula M(OR')<sub>4</sub> puede ser, por ejemplo, Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Hf(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Hf(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sn(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Th(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Th(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Th(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Th(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Pb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ge(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o Ge(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. En la etapa d), los grupos hidroxilo formados en la etapa c) pueden hacerse reaccionar con una mezcla de al menos un aminoalquilsilano de fórmula R<sup>m</sup>R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n-m</sub> que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en los que m es 1 o 2 y n es 0 o 1, y al menos un compuesto de fórmula M(OR')<sub>4</sub>.

La etapa d) puede realizarse en un disolvente hidrófobo. El disolvente hidrófobo puede ser como se ha descrito anteriormente con respecto a la etapa b).

La etapa e) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa d) con una cantidad estequiométrica de agua. La cantidad estequiométrica de agua puede determinarse usando las siguientes ecuaciones (Ecuaciones 7 y 8) y la elección de la ecuación puede depender de si la etapa d) comprende hacer reaccionar los grupos silanol de la etapa c) con un aminoalquilsilano de fórmula R<sup>m</sup>R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n-m</sub> que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio, en los que m es 1 o 2 y n es 0 o 1 (Ecuación 7) o un compuesto de fórmula M(OR')<sub>4</sub> (Ecuación 8):



La cantidad estequiométrica de agua puede ser una relación molar 1:1 de grupos OR' hidrolizables a agua. La relación molar de grupos OR' hidrolizables a agua puede estar entre aproximadamente 0,5:1 y 1,5:1, 0,75:1 y 1,25:1, 0,75:1 y 1,5:1, 0,75:1 y 1:1, 0,8:1 y 1,2:1, 0,9:1 y 1,1:1, o puede ser 0,5:1, 0,6:1, 0,70:1, 0,7,5:1, 0,80:1, 0,85:1, 0,90:1, 0,95:1, 1,00:1, 1,05:1, 1,10:1, 1,15:1, 1,20:1, 1,25:1, 1,30:1, 1,4:1 o 1,5:1. Las ventajas de añadir una cantidad estequiométrica de agua en la etapa e) son como se han descrito anteriormente para la etapa c).

Las etapas d) y e) pueden realizarse una vez o pueden repetirse. Las etapas d) y e) pueden repetirse al menos 2 veces, o entre 2 y 10 veces, 2 y 5 veces, 3 y 10 veces, o al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 veces. Cuando se repiten la etapa d) y la etapa e), la etapa d) puede comprender hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa e) con uno o más reactivos, cada uno seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula M(OR')<sub>4</sub>.

#### Preparación de sustrato de sílice

El sustrato de sílice porosa de la etapa a) puede prepararse

- A) proporcionando una suspensión de una sustancia nanoparticulada en una solución acuosa de una sal de silicato;
- B) acidificando dicha solución acuosa para formar un gel;
- C) calentando dicho gel para formar un monolito;
- D) formando un material particulado a partir de dicho monolito; y,
- E) tratando dicho material particulado con una solución de extracción para extraer la sustancia nanoparticulada del material particulado.

En la etapa A), la sustancia nanoparticulada puede formar un sol. El sol puede usarse después como una plantilla alrededor del cual se forma el gel de la etapa B), provocando que el gel resultante contenga inclusiones solubles. En la etapa C), el gel puede solidificarse para formar un monolito o matriz porosa, que contiene inclusiones distribuidas aproximadas de manera uniforme. Después, estas inclusiones pueden disolverse mediante una solución de extracción en la etapa E) para dejar huecos distribuidos aproximadamente de manera uniforme en la matriz porosa, conteniendo los huecos las inclusiones que tienen un tamaño definido y teniendo los poros que conectan los huecos de inclusión un tamaño definido diferente. Esto puede conducir a una distribución bimodal de tamaños de poro o huecos en el material particulado o polvo de sílice porosa resultante.

En la etapa A), la sustancia nanoparticulada puede comprender un óxido de metal de transición, tal como dióxido de manganeso o un óxido lantanoide, por ejemplo, óxido de lantano. En la etapa A), la sustancia nanoparticulada puede comprender un carbonato metálico, por ejemplo, un carbonato de metal de transición, por ejemplo, carbonato de calcio, carbonato de estroncio o carbonato de bario. La sustancia nanoparticulada puede comprender un óxido de metal de transición o un carbonato de metal, sin embargo, puede usarse cualquier otro material soluble/extraíble de tamaño de partícula adecuado. El dióxido de managaneso puede formarse *in situ* mediante la reducción de una sal de permanganato. La sal de permanganato puede ser una sal del grupo I, por ejemplo, permanganato de sodio o permanganato de potasio. La reducción de la sal de permanganato puede realizarse en solución acuosa. La solución acuosa puede comprender un agente reductor, por ejemplo, un alcohol hidrosoluble, por ejemplo, metanol, etanol o

propanol. La sustancia nanoparticulada de la etapa A) puede comprender un sol de óxido de metal de transición. Por tanto, el sol de óxido de metal de transición puede ser un sol de dióxido de manganeso. La sal de silicato de la etapa A) puede ser una sal de silicato del grupo I, por ejemplo, silicato de sodio o silicato de potasio. La sal de silicato puede ser cualquier otra sal de silicato hidrosoluble. La sal de silicato puede ser una sal de metasilicato.

5 En la etapa B), "acidificante" puede significar que se efectúa una reducción en el pH de la solución con respecto al pH de la solución de la etapa A). En la etapa B), la acidificación de la solución acuosa puede comprender la adición de un ácido y/o un tampón de pH a la solución. El ácido puede ser un ácido mineral, por ejemplo, HCl, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. El ácido puede ser un ácido orgánico, por ejemplo, ácido acético o ácido cítrico. El pH de la  
10 solución acuosa acidificada resultante de la etapa B) puede ser inferior a un pH 10, 9,5, 9, 8,5, 8, 8,5, 7, 6,5, 6, 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5 o pH 3, o entre aproximadamente pH 10 y 3, 10 y 7, 7 y 3, 6 y 3, 5 y 4, u 8 y 6, por ejemplo, pH de 7, 6,5, 6, 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5 o pH 3.

15 La Etapa C), que comprende calentar el gel formado en la etapa B) para formar un monolito, puede comprender calentar el gel formado en la etapa B) a una temperatura de entre aproximadamente 70 y 110 °C, o de entre aproximadamente 75 y 110, 80 y 110, 80 y 100, 90 y 110, o 90 y 100 °C. El calentamiento del gel en la etapa C) puede realizarse usando un recipiente sellado a presión autógena. El monolito formado en la etapa C) puede secarse posteriormente a aproximadamente 60 °C o entre aproximadamente 40 y 70 °C, o aproximadamente 40, 45, 50, 55, 60, 65 o 70 °C. El monolito poroso obtenido en la etapa C) puede usarse en la etapa E) tal cual (es decir, sin  
20 formar un material particulado a partir del mismo, como se describe en la etapa D). Como alternativa, el monolito poroso obtenido en la etapa C) puede someterse a la etapa D) para formar un material particulado. Por tanto, en la etapa D), la formación del material particulado puede comprender la molienda del monolito particulado, o puede comprender la abrasión del monolito, o puede comprender la trituración del monolito o puede comprender algún otro procedimiento para formar el material particulado a partir del monolito. En la etapa D), el material particulado  
25 resultante puede tener un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100 µm o menos de 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20 o 15 µm, por ejemplo, aproximadamente 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20 o 15 µm. La etapa D) puede comprender adicionalmente o como alternativa tamizado o molienda u otros procedimientos conocidos por el experto en la materia para controlar el tamaño de  
30 partícula y/o retirar partículas de un tamaño fuera de un intervalo deseado (arriba y/o abajo). El material particulado puede comprender un polvo. El material particulado obtenido en la etapa E) también puede secarse posteriormente. Puede secarse a una temperatura inferior a la temperatura a la que se condensan los grupos Si-OH para formar enlaces Si-O-Si, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 145 a 140 °C, o a una temperatura de menos de aproximadamente 145 °C, o menos de aproximadamente 140, 135, 130, 125, 120, 110, 100 °C, o entre  
35 aproximadamente 140 y 100 °C, 100 y 80 o 130 y 80 °C, por ejemplo, a aproximadamente 145, 140, 135, 130, 125, 120, 110 o 100 °C, la temperatura a la que se condensan los grupos Si-OH para formar enlaces Si-O-Si puede determinarse mediante procedimientos conocidos por un experto en la materia, por ejemplo, mediante análisis termogravimétrico. El secado puede facilitarse mediante la aplicación de un vacío o un vacío parcial al material particulado.

40 La etapa E) puede extraer la sustancia nanoparticulada del polvo. La sustancia nanoparticulada puede extraerse disolviendo la sustancia nanoparticulada y/o descomponiendo la sustancia nanoparticulada y/o reaccionando con la sustancia nanoparticulada para formar una especie soluble. La sustancia nanoparticulada puede ser un óxido de metal de transición. La solución de extracción puede comprender un agente reductor. El agente reductor puede reducir el óxido de metal de transición para formar pequeños iones solubles de metal de transición. El agente  
45 reductor puede reducir el óxido de manganeso para formar pequeños iones metálicos solubles de manganeso. El agente reductor puede ser ácido oxálico. El ácido oxálico puede reducir Mn<sup>4+</sup> en MnO<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O a iones Mn<sup>2+</sup>.

#### *Material adsorbente*

50 Un material adsorbente de acuerdo con la presente invención comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH.

55 La pluralidad de cadenas oligoméricas sobre la superficie de la sílice porosa puede estar sobre la superficie de los poros internos o sobre la superficie de partículas externas de la sílice, o sobre las superficies de poros internos y de partículas externas de la sílice. Las cadenas oligoméricas pueden tener cada una un único punto de unión a la superficie de la sílice porosa o cada una puede tener al menos un punto de unión a la superficie. El punto de unión puede ser un enlace O-M' simple, en el que el O está unido a uno o más átomos de silicio sobre la superficie del  
60 sustrato de sílice porosa y M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge. Una 'pluralidad' de cadenas oligoméricas sobre la superficie de la sílice porosa puede referirse a una multiplicidad de cadenas oligoméricas sobre la superficie, por ejemplo, una cadena oligomérica puede estar unida a cada grupo silanol (Si-OH) disponible sobre la superficie de la sílice, o sustancialmente sobre cada grupo silanol disponible sobre la superficie, o sobre, por ejemplo, cada segundo, tercer, cuarto, quinto o sexto grupo silanol disponible. Una 'pluralidad' de restos M'-OH puede referirse a  
65 cada cadena oligomérica que comprende una multiplicidad de restos M'-OH, por ejemplo, dos o más restos M'-OH por cadena oligomérica o al menos un resto M'-OH por átomo de M' en cada cadena oligomérica. Una 'pluralidad' de

restos M'-OH puede referirse a más de un resto M'-OH por átomo de M' en cada cadena oligomérica.

La cadena principal de las cadenas oligoméricas comprende átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, por ejemplo, M'-O-M'-O-M'-O... La cadena principal de las cadenas oligoméricas puede tomarse como la red continua más larga de enlaces M'-O-M'-O-M'-O... Las cadenas oligoméricas sobre la superficie de la sílice porosa o las cadenas principales de las mismas, pueden ser lineales o ramificadas. Las cadenas principales de la cadena oligomérica pueden comprender un máximo de 18 unidades M'-O, por ejemplo, pueden comprender menos de 18, 15, 10 o 5 unidades M'-O, por ejemplo, entre aproximadamente 18 y 10 unidades M'-O, 12 y 5 unidades M'-O o 7 y 3 unidades M'-O, por ejemplo, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 o 3 unidades M'-O. Cuando las cadenas oligoméricas están ramificadas, la cadena principal de la cadena oligomérica puede comprender no más de 18 unidades M'-O en total. La cadena principal de la cadena oligomérica puede tener como alternativa una longitud total de no más de 18 unidades M'-O, por ejemplo, una longitud de menos de 18, 15, 10 o 5 unidades M'-O, por ejemplo, entre aproximadamente 18 y 10 unidades M'-O, 12 y 5 unidades M'-O o 7 y 3 unidades M'-O, por ejemplo, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4 o 3 unidades M'-O. Cuando el punto de unión de cada cadena oligomérica es un enlace O-M' único y el O está unido a uno o más átomos de silicio sobre la superficie del sustrato poroso de sílice, este primer O puede excluirse cuando se cuenta el máximo de 18 unidades M'-O en la cadena principal de la cadena oligomérica como se ha descrito anteriormente.

Cada átomo tetravalente de M' puede formar 4 enlaces simples. Cada átomo tetravalente de M' puede tener geometría tetraédrica. Cada átomo de M' tetravalente puede, independientemente, ser Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, por ejemplo, cada átomo de M' puede, independientemente, ser Si, Zr o Ti. Cada cadena oligomérica puede comprender átomos de M' en la que cada átomo de M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge. Al menos un M' por cadena oligomérica puede ser Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, por ejemplo, al menos un M' por cadena oligomérica puede no ser Si. Al menos un M' por cadena oligomérica puede ser Zr o Ti. Los expertos en la materia comprenderán que la expresión 'átomo de M' tetravalente' puede referirse a un ión M' tetravalente o puede referirse a un átomo de M' que ha sido tetravalente (por ejemplo, un ión M<sup>4+</sup>) antes de la formación de cuatro enlaces covalentes simples o puede referirse al estado de oxidación formal de un átomo de M' en su compuesto de partida, por ejemplo, Si en R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n</sub>, en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1, Si en R'<sub>m</sub>R<sub>n</sub>Si(OR')<sub>4-n-m</sub>, en el que R' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1, o M en M(OR')<sub>4</sub>, en el que cada OR' es un grupo hidrolizable, o puede referirse al estado de oxidación formal de un átomo de M en la cadena oligomérica una vez formada.

Cada cadena oligomérica puede, además de la cadena principal ... M'-O-M'-O-M'-O ... y una pluralidad de restos M'-OH, comprender adicionalmente al menos un grupo aminoalquilo. El al menos un grupo aminoalquilo puede estar unido a un átomo de Si en la cadena oligomérica. Puede haber un grupo aminoalquilo unido a cada átomo de Si en la cadena principal de la cadena oligomérica. El grupo aminoalquilo puede ser un grupo alquilo sustituido con amino, por ejemplo, aminometilo, aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, aminopentilo, aminohexilo, aminoheptilo, aminooctilo, aminononilo o aminodecilo. El grupo aminoalquilo puede ser lineal o ramificado. El grupo aminoalquilo puede comprender una amina primaria, secundaria o terciaria. La cadena de alquilo del grupo aminoalquilo puede comprender menos de 15 átomos de carbono o puede tener menos de 15 átomos de carbono de longitud, por ejemplo, puede tener menos de 15 o menos de 13, 10, 8, 6, 4 o 2 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener entre 15 y 1 átomos de carbono o entre 15 y 8, 10 y 5, u 8 y 1 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 átomos de carbono, o puede tener menos de 15 átomos de carbono de longitud, o menos de 13, 10, 8, 6, 4 o 2 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener entre 15 y 1 átomos de carbono de longitud, o entre 15 y 8, 10 y 5, u 8 y 1 átomos de carbono, por ejemplo, puede tener 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 átomos de carbono de longitud. Uno o más de los grupos alquilo sustituidos con amino también pueden comprender, como sustituyente, uno o más grupos N-(aminoalquilo). Cada grupo N-(aminoalquilo) puede ser independientemente un grupo alquilo sustituido con amino, por ejemplo, N-aminometilo, N-aminoetilo, N-aminopropilo, N-aminobutilo, N-aminopentilo, N-aminohexilo, N-aminoheptilo, N-aminooctilo, N-aminononilo o N-aminodecilo. Cada grupo N-aminoalquilo puede ser independientemente lineal o ramificado. Cada grupo N-aminoalquilo puede comprender independientemente una amina primaria, secundaria o terciaria. La cadena de alquilo en cada grupo N-aminoalquilo puede ser como se ha descrito anteriormente para la cadena de alquilo del grupo aminoalquilo. El grupo aminoalquilo puede ser -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH(CH<sub>3</sub>) o -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

En una realización, el material adsorbente comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de grupos de fórmula -O(M'OAX)<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub> sobre la superficie de la misma, en la que: cada M' es, independientemente, Si, Zr o Ti, cada A es, independientemente, O o (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, en la que m es de 1 a 6, cada X es, independientemente, OH o un grupo aminoalquilo, y n es de 2 a 5; a condición de que ninguno de dichos grupos de fórmula -O(M'OAX)<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub> contenga un grupo M'-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-M'. Al menos un M' puede ser Zr o Ti. Cada A puede ser O o (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> en la que m es de 1 a 6. Cada A puede ser (CH<sub>2</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> o (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. La cadena (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> puede ser lineal o ramificada. Cada A puede ser O o (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> en la que m es 1 o 2. Cada X puede ser OH o un grupo aminoalquilo. Al menos un X puede ser un grupo aminoalquilo, en el que el grupo aminoalquilo es como se ha descrito anteriormente. El material adsorbente de acuerdo con la presente invención puede comprender sílice porosa que tiene una pluralidad de grupos de fórmula -O(M'OAX)<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub> sobre la superficie de la misma, en la que n puede ser de 2 a 5, de 2 a 4, de 2 a 3, de 3 a 5 o de 3 a 4, o n puede ser 2, 3, 4 o 5, y n debe ser un número entero.

En otra realización, el material adsorbente comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de grupos de fórmula -O<sub>4-z</sub>(M') A<sub>i</sub>X<sub>z-i-k</sub>R<sup>k</sup> sobre la superficie de la misma, en la que: cada M' es, independientemente, Ti, Zr, Hf, Sn, Th, Pb, Si o Ge;

cada A es, independientemente, OH o R (en la que R es un grupo alquilo C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> y n es de 1 a 18);

5 cada R' es un grupo aminoalquilo [(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(Grupo amino1)], en el que m es de 1 a 6;

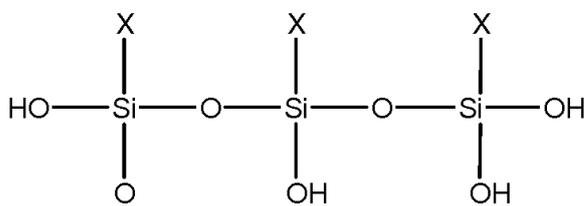
cada X es un grupo [M'(oxo-hidroxiil-alquil-aminoalquil)M''(oxo-hidroxiil-alquil-aminoalquil)] de fórmula [(OM')<sub>j</sub>[(OH)<sub>a</sub>(C<sub>b</sub>H<sub>2b+1</sub>)<sub>c</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-(Grupo amino2)]<sub>c</sub>[(OM'')<sub>f</sub>(OH)<sub>g</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>p</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(Grupo amino3)]<sub>v</sub>], en la que cada M' es, independientemente, Si, Ti, Zr o Hf y cada M'' es, independientemente, Si, Ti, Zr o Hf; z es de 1 a 3; i es de 0 a 3; (i+k) es de 0 a 3;

10 j es 0 o 1; a es de 0 a 3; b es de 1 a 6; c es de 0 a 3; d es de 1 a 6; e es de 0 a 3; (a+c+e) es 3; f es 0 o 1; g es de 0 a 3; h es de 1 a 6; p es de 0 a 3; q es de 1 a 6; v es de 0 a 3; y (g+p+v) es 3.

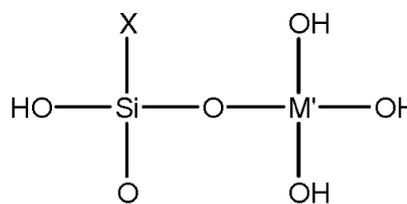
El material adsorbente puede tener un tamaño de poro medio de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 nm. el material adsorbente puede tener un tamaño medio de poro como se describe con respecto a la etapa a) en la sección titulada "Sustrato de sílice". El material adsorbente puede tener una distribución bimodal de tamaños de poro. En este caso puede haber una primera población de poros que tenga un diámetro medio de 2 a aproximadamente 6 nm, por ejemplo, aproximadamente 4 nm, y una segunda población de poros que tenga un diámetro medio de 6 a aproximadamente 10 nm, por ejemplo, aproximadamente 8 nm. La primera y segunda población de poros puede ser como se describe con respecto a la etapa a) en la sección titulada "Sustrato de sílice".

15 El material adsorbente puede ser particulado. El material adsorbente puede tener un diámetro de partícula medio de menos de aproximadamente 100 μm. El diámetro de partícula puede ser como se describe con respecto a la etapa a) en la sección titulada "Sustrato de sílice". El material adsorbente puede tener un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g. Puede tener un volumen vacío de entre aproximadamente 0,5 ml/g a aproximadamente 1,5 ml/g o de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0, 0,9 y 1,3, 1,0 y 1,5, o de aproximadamente 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 o 1,5 ml/g. El área superficial o el volumen vacío del material adsorbente puede ser como se describe con respecto a la etapa a) en la sección titulada "Sustrato de sílice". El material adsorbente puede ser una sílice de superficie modificada.

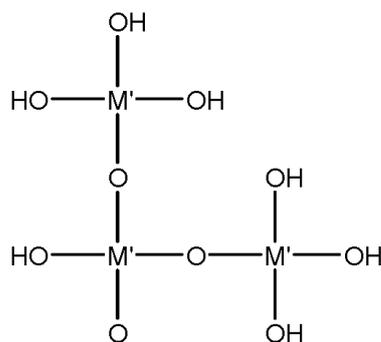
La superficie del material adsorbente puede, por ejemplo, funcionalizarse como se muestra en una cualquiera de las estructuras A a H y M a continuación, en las que X es OH o un grupo aminoalquilo (R') y M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge como se ha descrito anteriormente:



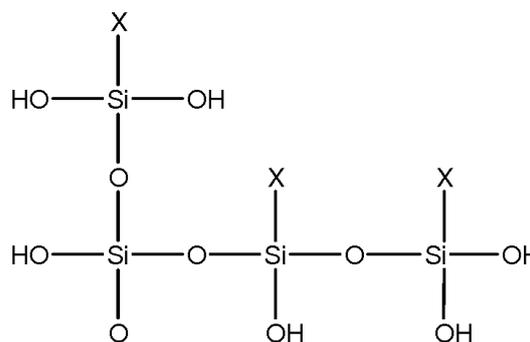
**Estructura A**



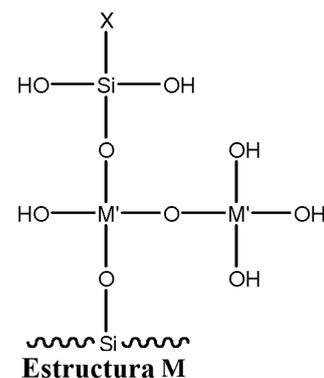
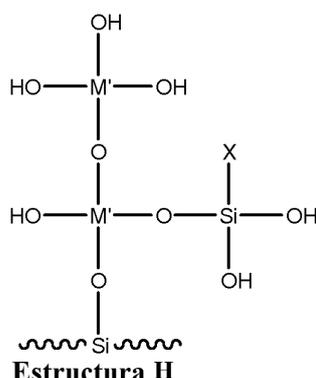
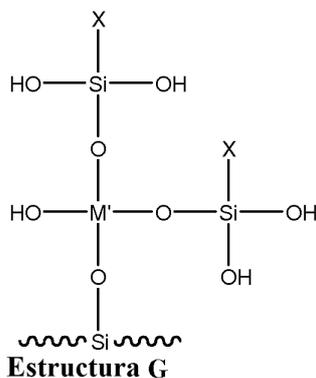
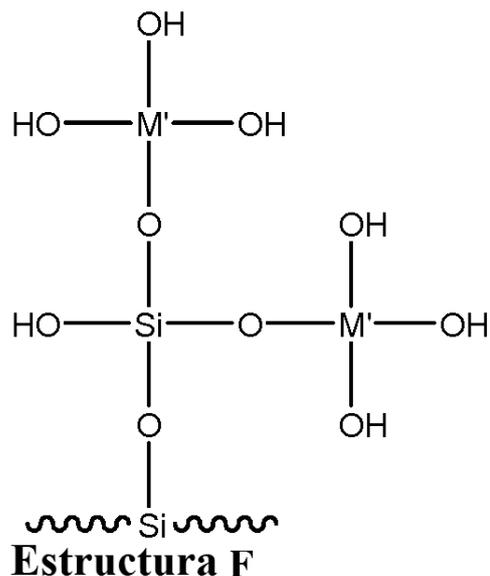
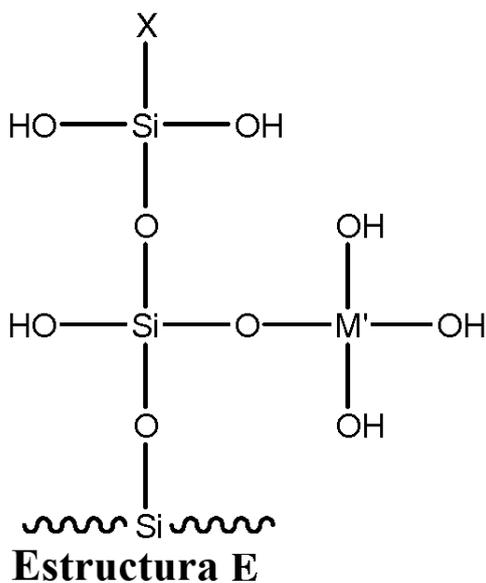
**Estructura B**



**Estructura C**



**Estructura D**



5 Ventajosamente, la capacidad de adsorción de uno o más de los materiales adsorbentes anteriores para el molibdeno es de más de 400 mg de Mo/g de adsorbente, o de más de 450, 500, 550,600, 650, 700, 750 u 800 mg de Mo/g de adsorbente, por ejemplo, de entre aproximadamente 400 y 1000 mg de Mo/g de adsorbente, o de entre aproximadamente 450 y 600, o 500 y 800, o 700 y 1000 mg de Mo/g de adsorbente, por ejemplo, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 u 800 mg de Mo/g de adsorbente.

10 Ventajosamente, la capacidad de adsorción de uno cualquiera o más de los materiales adsorbentes anteriores para wolframio es de más de aproximadamente 700 mg de W/g de adsorbente, o de más de 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 o 2000 mg de W/g de adsorbente, por ejemplo, de entre aproximadamente 700 y 2000 mg de W/g de adsorbente, o de entre aproximadamente 700 y 1500, 1200 y 1800, o 1500 y 2000 mg de W/g de adsorbente, por ejemplo, aproximadamente 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 o 2000 mg de W/g de adsorbente.

15 *Procedimientos de purificación y/o concentración*

La presente invención también se refiere a un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

- 20
- a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo;
  - b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge; y,
  - c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b).
- 25

30 *Especies objetivo y contaminantes*

La expresión "mezcla de iones metálicos" puede referirse a una mezcla de especies contaminantes y especies

objetivo en la que las especies contaminantes y/o las especies objetivo son iones metálicos. El "metal" que constituye el ion metálico puede ser cualquier metal adecuado, por ejemplo, un metal de transición, un metal lantanoide o actinoide, un metal del grupo I o del grupo II, o un metaloide. La expresión "ion metálico" como se usa en el presente documento puede referirse a una especie de ion metálico, incluyendo una especie de ion metálico poliatómico, por ejemplo, un complejo de ion metálico. Por ejemplo, la expresión "ión metálico" puede abarcar iones  $\text{MO}_4^-$  o  $\text{MO}_4^{2-}$  (en la que M es un metal como se describe en el presente documento), o puede abarcar complejos de iones metálicos que comprenden uno o más iones metálicos y uno o más de entre ligandos oxo, hidroxilo, cloro y/o agua cuando están en solución acuosa, dependiendo del pH y la concentración de sal de esa solución.

10 Como se usa en el presente documento, la expresión "especie objetivo" puede referirse a cualquier especie, por ejemplo, ion o ion metálico, que se desee recoger para su uso posterior. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la especie objetivo es una especie que comprende un metal y, en particular, un isótopo radiactivo de un metal, que es útil en medicina nuclear. La expresión 'especie objetivo' puede referirse a un ion, por ejemplo, un ion metálico que comprende un metal y, en particular, un isótopo radiactivo de un metal, que es útil en medicina nuclear. Se comprenderá que cuando la especie objetivo es un ion, habrá uno o más contraiones presentes cuando la especie objetivo esté en solución acuosa.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión 'especie contaminante' puede referirse a cualquier especie, por ejemplo, ion o ion metálico, que no se desea recoger para su uso posterior. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la especie contaminante es una especie que comprende un metal que no es útil en medicina nuclear, por ejemplo, la especie contaminante es un producto de desintegración o una especie parental o precursora de la especie objetivo. Se comprenderá que cuando la especie contaminante es un ion, habrá uno o más contraiones presentes cuando la especie contaminante esté en solución acuosa.

25 En la etapa a) anterior, la solución que comprende una o más especies contaminantes puede comprender una especie contaminante de fórmula  $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$  en la que  $\text{Z}^1$  puede ser Mo o puede ser W, por ejemplo, la especie contaminante puede ser  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  o puede ser  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . En la etapa a) anterior, la solución que comprende una o más especies objetivo puede comprender una especie objetivo de fórmula  $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$  en la que  $\text{Z}^2$  puede ser Tc o Re, por ejemplo, la especie objetivo puede ser  $[\text{TcO}_4]^-$  o puede ser  $[\text{ReO}_4]^-$ .  $\text{Z}^1$  puede ser radiactivo, por ejemplo,  $^{99\text{m}}\text{Mo}$  o  $^{188}\text{W}$  o  $\text{Z}^2$  pueden ser radiactivos, por ejemplo,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$ , o tanto  $\text{Z}^1$  como  $\text{Z}^2$  pueden ser radiactivos. Por tanto, en la etapa a) anterior, la especie contaminante puede ser  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  o puede ser  $[\text{WO}_4]^{2-}$  y la especie objetivo puede ser  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  o puede ser  $[\text{ReO}_4]^-$ , por ejemplo, cuando la especie contaminante es  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , la especie objetivo puede ser  $[\text{ReO}_4]^-$ , o cuando la especie contaminante es  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , la especie objetivo puede ser  $[\text{ReO}_4]^-$ .

35 En la etapa a) anterior, la especie contaminante puede ser un ion  $\text{D}^{4+}$ , en el que D puede seleccionarse entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf. La especie contaminante pueden ser, por ejemplo,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  o  $\text{Hf}^{4+}$ . En la etapa a) anterior, la especie objetivo puede ser un ion  $\text{X}^{3+}$ , en el que X puede seleccionarse entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu. La especie objetivo puede ser, por ejemplo,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  o  $\text{Lu}^{3+}$ . D puede ser radiactivo, por ejemplo,  $^{44}\text{Ti}$ ,  $^{68}\text{Ge}$ ,  $^{89}\text{Zr}$ ,  $^{110}\text{Sn}$ ,  $^{113}\text{Sn}$  o  $^{172}\text{Hf}$ , o X puede ser radioactivo, por ejemplo,  $^{44}\text{Sc}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{89\text{m}}\text{Y}$ ,  $^{110\text{m}}\text{In}$ ,  $^{113\text{m}}\text{In}$  o  $^{172}\text{Lu}$ , o tanto D como X pueden ser radiactivos. Cuando X es  $^{44}\text{Sc}$ , D puede ser  $^{44}\text{Ti}$ . Cuando X es  $^{68}\text{Ga}$ , D puede ser  $^{68}\text{Ge}$ . Cuando X es  $^{89\text{m}}\text{Y}$ , D puede ser  $^{89}\text{Zr}$ . Cuando X es  $^{110\text{m}}\text{In}$ , D puede ser  $^{110}\text{Sn}$ . Cuando X es  $^{113\text{m}}\text{In}$ , D puede ser  $^{113}\text{Sn}$ . Cuando X es  $^{172}\text{Lu}$ , D puede ser  $^{172}\text{Hf}$ . Los expertos en la materia comprenderán que los iones ' $\text{X}^{3+}$ ' y ' $\text{D}^{4+}$ ' como se describen en este párrafo y en otros lugares pueden hidratarse y/o hidroxilarse en solución acuosa. Por ejemplo, pueden estar en la forma  $[\text{X}(\text{OH})_{3-y}]^{y+}$  en la que  $0 \leq y \leq 3$  o  $[\text{X}(\text{OH})_{3+i}]^{i+}$  en la que  $1 \leq i \leq 3$ , o pueden estar en la forma  $[\text{B}(\text{OH})_{4-w}]^{w+}$  en la que  $0 \leq w \leq 4$  o  $[\text{D}(\text{OH})_{4+j}]^{j+}$  en la que  $1 \leq j \leq 4$ . Los iones ' $\text{X}^{3+}$ ' y ' $\text{D}^{4+}$ ' como se describen en este párrafo y en otros lugares pueden ser complejos de cloro de iones  $\text{X}^{3+}$  y  $\text{D}^{4+}$  en solución acuosa, en la que la solución acuosa comprende iones cloruro y, por tanto, pueden estar en la forma  $[\text{X}(\text{Cl})_{3-y}]^{y+}$  en la que  $0 \leq y \leq 3$  o  $[\text{X}(\text{Cl})_{3+i}]^{i+}$  en la que  $1 \leq i \leq 3$ , o pueden estar en la forma  $[\text{D}(\text{Cl})_{4-w}]^{w+}$  en la que  $0 \leq w \leq 4$  o  $[\text{D}(\text{Cl})_{4+j}]^{j+}$  en la que  $1 \leq j \leq 4$ . Los iones ' $\text{X}^{3+}$ ' y ' $\text{D}^{4+}$ ' como se describen en este párrafo y en otras partes también pueden ser complejos de ligandos mixtos que comprenden uno o más de entre ligandos oxo, hidroxilo, cloro y/o agua en solución acuosa. Se conocen en la técnica procedimientos para determinar la fórmula de complejos acuosos e incluyen, por ejemplo, espectroscopía UV-visible, intercambio iónico, conductividad, etc.

55 La solución proporcionada de la etapa a) que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo pueden comprender adicionalmente una solución salina. La solución salina puede comprender cualquier sal soluble adecuada, por ejemplo, puede comprender cloruro de sodio o amonio u otro cloruro del grupo I o II, por ejemplo, cloruro de potasio o cualquier sal de sulfato, carbonato, cloruro, acetato, sulfato, cloruro, nitrato, yoduro o bromuro de amonio o del grupo I o II hidrosoluble. La concentración de sal total puede ser cualquier concentración adecuada, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 0,1 M, o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 M, o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,1, 0,1 y 1, 0,05 y 0,5, o 0,5 y 1, por ejemplo, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1 M. La concentración total de sal puede ser de aproximadamente el 1 % (p/v), o de entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10 % (p/v), o de entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 1, 1 y 2, 1 y 5, 1 y 10, 5 y 10, o 6 y 8 % (p/v), por ejemplo, el 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, 6,0, 6,5, 7,0, 7,5, 8,0, 8,5, 9,0, 9,5 o el 10 % (p/v). Cuando la sal es cloruro de sodio, la concentración total de sal puede ser de entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10 % (p/v). Cuando la sal es una sal de nitrato o acetato de amonio o del grupo I o II, la concentración puede ser de

aproximadamente 5 M, por ejemplo, de entre aproximadamente 1 M y aproximadamente 10 M, o de entre aproximadamente 0,1 y 8 M, 0,1 y 1 M, 1 y 6 M, 4 y 10 M, o 4 y 6 M, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 M. La concentración total de sal puede ser la concentración total de contraaniones en la solución. La solución proporcionada de la etapa a) que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo puede comprender agua.

El material adsorbente en la etapa b) anterior puede ser como se ha descrito anteriormente en la sección titulada "Material adsorbente", por ejemplo, el material adsorbente puede ser particulado. El material adsorbente de la etapa b) anterior puede producirse mediante el procedimiento que se describe en la sección titulada "Producción de material adsorbente". La elección del material adsorbente puede depender de la función deseada del adsorbente como se describe en las siguientes secciones. En particular, los materiales adsorbentes de la presente invención pueden ser capaces de retener y/o unirse covalentemente a determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones molibdato ( $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ), o capaces de retener y/o unir reversiblemente determinadas especies objetivo, por ejemplo, pertecnetato ( $[\text{TcO}_4]^-$ ) y/o perrenato ( $[\text{ReO}_4]^-$ ) y, por tanto, pueden ser adecuados para su uso en procedimientos de separación, purificación y/o concentración de radioisótopos y para procedimientos utilizados en la producción de generador de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{Re}$ .

Por ejemplo, en una disposición, el material adsorbente se elige de manera que las cadenas oligoméricas comprendan una pluralidad de restos M'-OH y en la que las cadenas oligoméricas estén desprovistas de grupos aminoalquilo, en el que al menos un M' no es Si y el material adsorbente aplicado en procedimientos de purificación ("*captura sin liberación*"). Los materiales adsorbentes utilizados en los procedimientos de "captura sin liberación" pueden ser capaces de retener y/o unir covalentemente determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones molibdato ( $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) como se describe a continuación en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación".

En otra disposición, el material adsorbente se elige de manera que las cadenas oligoméricas comprendan una pluralidad de restos M'-OH y una pluralidad de grupos aminoalquilo, en el que al menos un M' es Si, y el material adsorbente aplicado en procedimientos de purificación y/o concentración ("*captura y liberación*"). Los materiales adsorbentes utilizados en los procedimientos de "captura y liberación" pueden ser capaces de retener y/o unir covalentemente determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones molibdato ( $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) y pueden ser capaces de retener y/o unir reversiblemente determinadas especies objetivo, por ejemplo, pertecnetato ( $[\text{TcO}_4]^-$ ) y/o perrenato ( $[\text{ReO}_4]^-$ ) como se describe a continuación en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)".

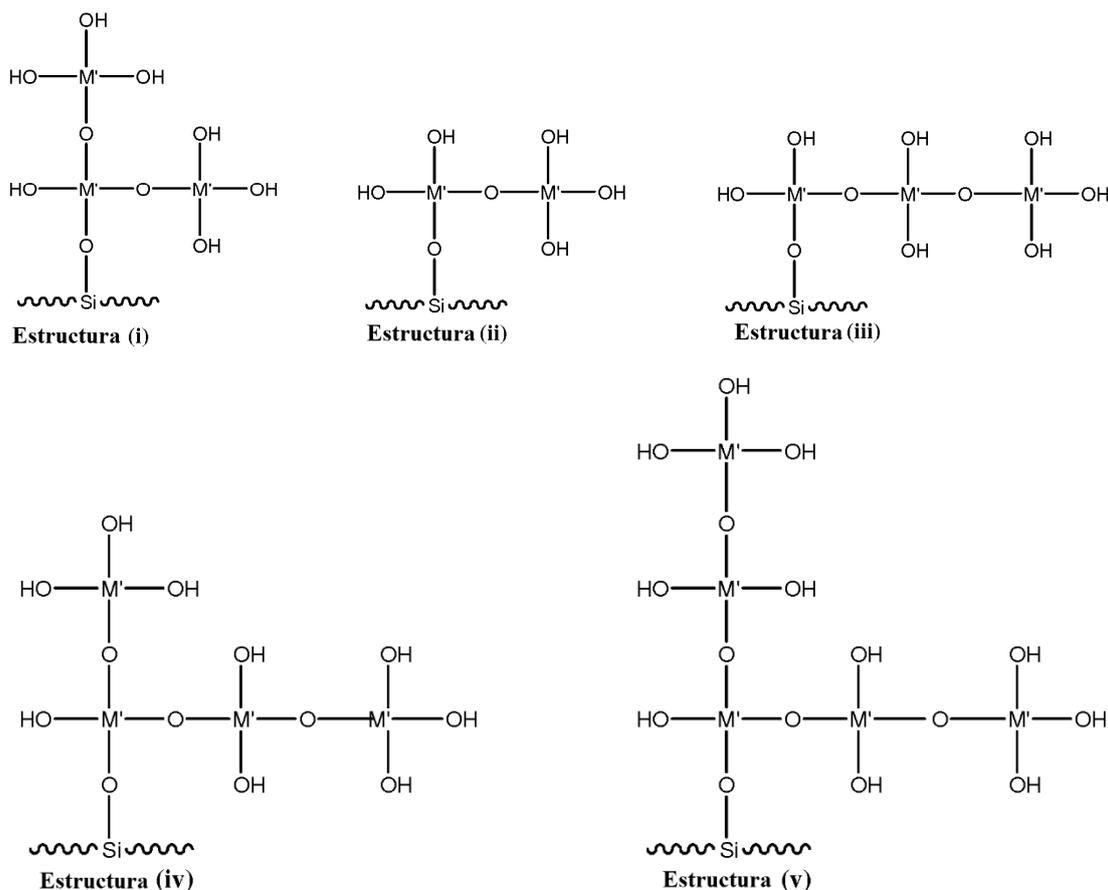
En otra disposición más, el material adsorbente puede elegirse de manera que las cadenas oligoméricas comprendan una pluralidad de restos Si OH y una pluralidad de grupos aminoalquilo, en el que todos los átomos de M' son Si, y el material adsorbente aplicado en procedimientos de purificación y/o concentración ("*captura y liberación*"). Los materiales adsorbentes utilizados en procedimientos de "captura y liberación" pueden ser capaces de retener y/o unir reversiblemente determinadas especies objetivo, por ejemplo, pertecnetato ( $[\text{TcO}_4]^-$ ) y/o perrenato ( $[\text{ReO}_4]^-$ ) como se describe a continuación en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)".

En las realizaciones anteriores, la puesta en contacto de la etapa b) puede comprender hacer pasar la solución de la etapa a) a través del material adsorbente. Cualquier medio adecuado para hacer pasar la solución a través del material adsorbente puede usarse, por ejemplo, haciendo pasar la solución a través de una columna que comprende el material adsorbente. La etapa puede realizarse a presión o puede realizarse usando fuerza gravitacional.

#### *Purificación por "captura sin liberación"*

En una realización del procedimiento de purificación y/o concentración descrito anteriormente, el material adsorbente que comprende sílice porosa tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge, y en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprende al menos un M' que no es Si. El material adsorbente está ventajosamente desprovisto de grupos aminoalquilo.

Por ejemplo, el material adsorbente puede funcionalizarse con una cualquiera o más de las cadenas oligoméricas como se muestra en las Estructuras no limitantes (i) a (v) a continuación, en las que cada M' es independientemente Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, y al menos un M' no es Si.



- 5 El material adsorbente aplicado en procedimientos de purificación ("captura sin liberación") puede ser capaz de retener y/o unir covalentemente determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  incluyendo iones molibdato ( $[MoO_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[WO_4]^{2-}$ ) como se describe en los siguientes párrafos. El uso del material adsorbente como se describe en esta sección en los procedimientos de "captura sin liberación" proporciona ventajosamente una pluralidad de sitios M'-OH a los que los iones contaminantes pueden unirse irreversiblemente, lo que a su vez puede ayudar a la separación y/o purificación de las especies objetivo en o de la solución.
- 10 En la etapa a), la solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo puede ser como se describe en la sección anterior titulada "Especies objetivo y contaminantes". La solución puede comprender solución salina como también se describe en la sección anterior titulada "Especies objetivo y contaminantes".
- 15 En el procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", en los que el material adsorbente de la etapa b) es como se describe en esta sección, la puesta en contacto de la etapa b) puede provocar que la especie contaminante  $[Z^1O_4]^{2-}$  se una irreversiblemente al material adsorbente. La unión irreversible puede comprender la formación de al menos un enlace M'-O-Z<sup>1</sup>, en el que M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, por ejemplo, M' es Si, Zr o Ti. Puede comprender la formación de al menos dos enlaces M'-O-Z<sup>1</sup> por M' o por Z<sup>1</sup>. Puede comprender la formación de una unión *bis-μ-oxo* entre los centros metálicos M' y Z<sup>1</sup>. La expresión "unión irreversible" puede abarcar la unión covalente de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  a los restos M'-OH o unidades M'O<sub>4</sub> en las cadenas oligoméricas acopladas covalentemente a la superficie de la sílice porosa que compiten con los iones objetivo  $[Z^2O_4]^{2-}$  por sitios de unión irreversibles de manera que
- 20 ninguna, o sustancialmente ninguna, especie objetivo se una irreversiblemente al material adsorbente. Se comprenderá que puede haber condiciones en las que los átomos "irreversiblemente unidos" pueden separarse, pero que estas condiciones pueden no prevalecer con el uso normal o pueden no prevalecer con el uso normal sin una etapa de regeneración adicional como se describe a continuación.
- 25 En el procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", en los que el material adsorbente de la etapa b) es como se describe en esta sección, la puesta en contacto de la etapa b) puede provocar la especie contaminante D<sup>4</sup> o un complejo de hidrato o hidroxido del mismo, para la unión irreversiblemente al material adsorbente. La unión irreversible puede comprender la formación de al menos un enlace M'-O-D, en el que M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, por ejemplo, M' es Si, Zr o
- 30 Ti y D es Ti, Ge, Zr, Sn o Hf. Puede comprender la formación de al menos dos enlaces M'-O-D por M' o por D. Puede
- 35

comprender la formación de una unión bis-m-oxo entre los centros metálicos M' y D. La expresión 'unión irreversible' puede abarcar la unión covalente de iones  $D^{4+}$ ,  $[D(OH)_3]^+$ ,  $[D(OH)_2]^{2+}$  o  $[D(OH)]^{3+}$ , o complejos  $[D(OH)_4]$ , a los restos M'-OH o unidades M'O<sub>4</sub> en las cadenas oligoméricas acopladas covalentemente a la superficie del sustrato de sílice porosa. La 'unión irreversible' puede evitar que los iones  $D^{4+}$ ,  $[D(OH)_3]^+$ ,  $[D(OH)_2]^{2+}$  o  $[D(OH)]^{3+}$ , o complejos  $[D(OH)_4]$  vuelvan a solubilizarse.

En el procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", el material adsorbente utilizado en la etapa b) puede estar desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo. El adsorbente de sílice porosa desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo puede usarse en la etapa b) del procedimiento para purificar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos. En este procedimiento, puede realizarse la etapa b) para retirar hasta el 100 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada. La puesta en contacto de la etapa b) puede realizarse para retirar entre el 100 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada, o puede realizarse para retirar entre el 100 y el 95, el 100 y el 85, el 95 y el 85, el 90 y el 60, o el 85 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 85, el 80, el 75, el 70, el 65, el 60, el 55 o el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada. El adsorbente de sílice porosa desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo puede permitir que las especies objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pasen a través del material adsorbente sin unirse al material adsorbente, o a la superficie del material adsorbente, o a los grupos M'O<sub>4</sub> acoplados covalentemente a la superficie del material adsorbente, o pueden permitir que las especies objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  se unan con menos fuerza al adsorbente que los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ .

Puede permitir que las especies objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pasen a través del material adsorbente sin unirse permanentemente al material adsorbente. El adsorbente de sílice porosa desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo puede permitir que el 100 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pase a través del material adsorbente, o entre aproximadamente el 100 y el 85 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el 100 y el 90, el 95 y el 85, o el 90 y el 85 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pase a través del material adsorbente, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 89, el 88, el 87, el 86 o el 85 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pase a través del material adsorbente.

La etapa c) puede comprender separar la solución del material adsorbente después de la puesta en contacto de la etapa b) en forma de un eluato. Dicho eluato puede comprender las especies objetivo y cantidades traza de iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , por ejemplo, entre aproximadamente 5 ppm y 0,001 ppm de  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , o entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 1 ppm, o 1 y 0,1 ppm, o 0,1 y 0,01 ppm, o 0,01 y 0,001 ppm, o menos de aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm o 0,001 ppm, por ejemplo, aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm u 0,001 ppm u opcionalmente menos de aproximadamente el 0,001 % de radioactividad de especies objetivo y/o contaminantes en el eluato por radioactividad total de la especie objetivo y/o contaminantes en la columna de adsorbente. El eluato de la etapa c), después de la puesta en contacto con el material adsorbente en la etapa b), puede comprender una proporción relativamente mayor de especies objetivo y una proporción relativamente menor de especies contaminantes con respecto a la solución proporcionada de la etapa a) y, por tanto, se dice que purifica la solución proporcionada. Por ejemplo, el eluato de la etapa c), después de la puesta en contacto con el material adsorbente en la etapa b), puede comprender esencialmente los iones objetivo en solución, por ejemplo, el eluato puede comprender especies objetivo purificadas. De este modo, el procedimiento puede purificar la solución proporcionada de la etapa a) uniendo los iones contaminantes fuertemente, por ejemplo, irreversiblemente, y permitiendo que las especies objetivo pasen al eluato.

Un ejemplo no limitante de una configuración del procedimiento de purificación ("*captura sin liberación*") se proporciona en la Figura 10. En la Figura 10, se proporciona un eluyente salino normal (**A**) a una columna de generador (**B**) que comprende un adsorbente de sílice funcionalizada como se describe en esta sección. El eluato de esta columna de generador, que es la solución de la etapa a) en el procedimiento que se describe en esta sección, después se hace pasar a través de una columna de purificación (**C**) que también comprende un material adsorbente como se describe en esta sección, que atrapa especies contaminantes como se ha descrito anteriormente, permitiendo que las especies objetivo pasen al eluato recogido (**D**).

El procedimiento de "captura sin liberación" descrito anteriormente puede comprender adicionalmente la etapa d) regenerar el material adsorbente, en la que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente. La solución de regeneración puede añadirse al material adsorbente después de la puesta en contacto de la etapa b) y la separación del eluato en la etapa c). La etapa de regeneración puede comprender hacer pasar la solución de regeneración a través del material adsorbente. Como se ha descrito anteriormente, el material adsorbente puede comprender especies unidas irreversiblemente  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  unidas, por ejemplo, a través de enlaces M'-O-Z<sup>1</sup> o M'-O-D, después de la etapa c) y, por tanto, antes de añadir la solución de regeneración. Ventajosamente, la solución de regeneración puede revertir la 'unión irreversible' de las especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , por ejemplo, interrumpiendo, escindiendo y/o revirtiendo los enlaces M'-O-Z<sup>1</sup> o M'-O-D de manera que las especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  se muevan hacia la solución de regeneración y los restos M'-OH se reestablecen sobre la superficie

del material adsorbente.

La solución de regeneración de la etapa d) puede ser básica. Puede usarse cualquier solución básica adecuada, por ejemplo, una solución que comprenda iones hidróxido. La solución de regeneración puede comprender una solución de uno o más hidróxidos metálicos del grupo 1 o II, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Puede comprender hidróxido de amonio. Puede comprender una combinación de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de amonio. Cuando la solución de regeneración comprende iones hidróxido, la concentración total de iones hidróxido de la solución de regeneración puede estar entre aproximadamente 0,01 y 1,0 M, por ejemplo, entre aproximadamente 0,01 y 0,1 M, o 0,1 y 0,6 M, o 0,5 y 1,0 M, por ejemplo, aproximadamente 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1,0 M.

Después de la regeneración de la etapa d), el material adsorbente puede comprender menos de aproximadamente el 0,01 % (p/p) de  $Z^1$  o D, o entre aproximadamente el 0,001 y el 1 % (p/p), o entre aproximadamente el 0,001 y el 0,01, o el 0,01 y el 0,1, o el 0,1 y el 1,0 % (p/p), por ejemplo, aproximadamente el 0,001, el 0,01, el 0,1 o el 1,0 % (p/p). La unidad en % (p/p) puede representar el porcentaje en masa de los elementos  $Z^1$  o D con respecto a la masa del material adsorbente utilizado en la etapa b) y/o d). Después de la regeneración de la etapa d), el material adsorbente puede reutilizarse en el procedimiento.

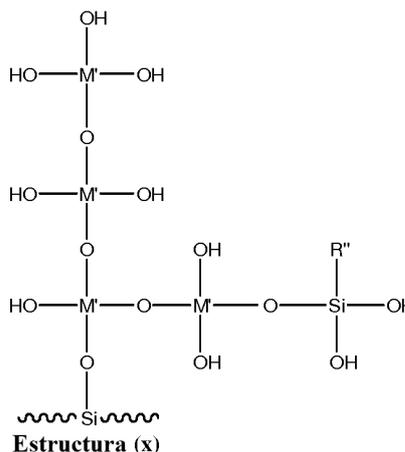
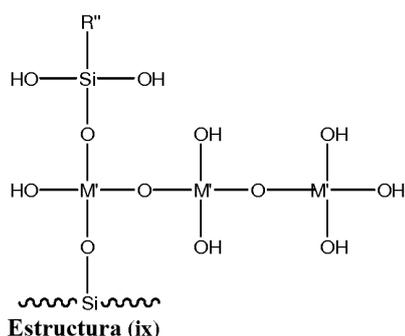
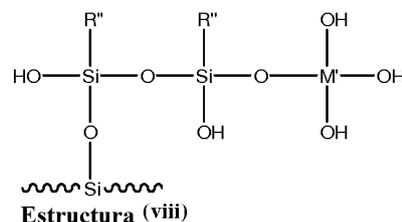
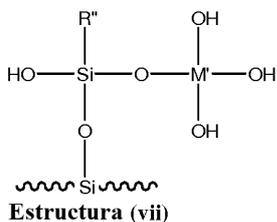
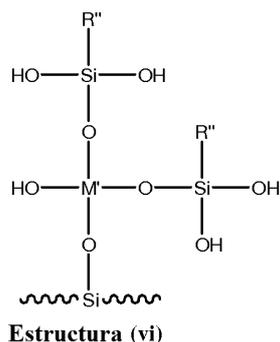
Ventajosamente, los materiales adsorbentes que se describen en esta sección tienen una capacidad de adsorción para molibdeno de más de 450 mg de Mo/g de adsorbente y/o una capacidad de adsorción para wolframio de más de aproximadamente 850 mg de W/g de adsorbente, como se describe en la sección titulada "Material adsorbente".

Se proporciona un ejemplo no limitante de una configuración de procedimiento de purificación ("*captura sin liberación*") que comprende una etapa de regeneración en la Figura 11. En la Figura 11, se proporciona un eluyente salino normal (**A**) a una columna de generador (**K1**) que comprende un adsorbente de sílice funcionalizada como se describe en esta sección. El eluato de esta columna de generador, que es la solución de la etapa a) en el procedimiento que se describe en esta sección, después se hace pasar a través de una columna de purificación (**K2**) que también comprende un material adsorbente como se describe en esta sección, que atrapa especies contaminantes como se ha descrito anteriormente, permitiendo que la especie objetivo pase (**EF-A**), a través de una bomba (**P**), al eluato recogido (**F**). Después de la recogida, se hace pasar una solución de NaOH 0,5 M (**B**) a través de la columna (**K2**) para revertir la unión irreversible de las especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  y regenerar la columna. El eluato producido por esta etapa (**EF-B,C**) se recoge en un recipiente separado (**W**). Por último, se añade un lavado con agua (**C**) y se recogen los desechos del lavado con agua (**EF-B,C**) en el mismo recipiente de desechos separado (**W**).

#### Purificación y concentración por "*captura y liberación*" (I)

En otra realización del procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", el material adsorbente que comprende sílice porosa tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge y en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un M' que es Si, al menos un grupo aminoalquilo unido a al menos un Si y al menos un M' que no es Si.

Por ejemplo, el material adsorbente puede funcionalizarse con una cualquiera o más de las cadenas oligoméricas que se muestran en las Estructuras no limitantes (vi) a (x) a continuación, en las que cada M' es independientemente Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, pero al menos un M' no es Si y R" es un grupo aminoalquilo, por ejemplo, un grupo aminoalquilo R" como se describe en la sección titulada "Compuestos de aminoalquilsilano" anteriormente.



El material adsorbente aplicado en procedimientos de purificación y/o concentración ("captura y liberación") puede ser capaz de retener y/o unir covalentemente determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones molibdato ( $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) y pueden ser capaces de retener y/o unir reversiblemente determinadas especies objetivo, por ejemplo, pertecnetato ( $[\text{TcO}_4]^-$ ) y/o perrenato ( $[\text{ReO}_4]^-$ ) como se describe en los siguientes párrafos. El uso de un material adsorbente como se describe en esta sección en los procedimientos de "captura y liberación" proporciona ventajosamente una pluralidad de sitios M'-OH a los que los iones contaminantes pueden unirse irreversiblemente y también proporciona ventajosamente una pluralidad de sitios de aminoalquilo a los que pueden unirse los iones objetivo reversiblemente, lo que a su vez puede ayudar en la separación, purificación y/o concentración de las especies objetivo en o de una solución que comprende especies contaminantes.

En la etapa a), la solución que comprende una o más especies contaminantes puede ser como se describe en la sección titulada "Especies objetivo y contaminantes", por ejemplo, la solución de la etapa a) puede comprender cualquier o sal de sulfato, acetato o nitrato de amonio o grupo I o II hidrosoluble a una concentración de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 5 M, y puede comprender adicionalmente solución de cloruro de sodio a una concentración de menos de aproximadamente el 0,05 % (p/v).

En el procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", el material adsorbente de la etapa b) que se describe en esta sección comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice y que comprende al menos un M' que es Si y un M' que no es Si puede usarse para purificar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo, en el que la puesta en contacto de la etapa b) puede realizarse para retirar hasta el 100 % en moles o masa de las especies contaminantes (por ejemplo, iones  $[\text{Z}^1\text{O}_4]^{2-}$  o  $\text{D}^{4+}$ ) de la solución proporcionada como se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"".

Simultáneamente, el material adsorbente de sílice porosa que comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice puede permitir la unión reversible de la especie objetivo (por ejemplo, de fórmula  $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$  o  $\text{X}^{3+}$ ) a los grupos aminoalquilo durante la puesta en contacto de la etapa b). Los grupos aminoalquilo pueden estar cargados positivamente durante la puesta en contacto de la etapa b). Los grupos aminoalquilo pueden estar cargados positivamente debido a que el pH de la solución de la etapa a) es inferior a aproximadamente 6 o de entre aproximadamente pH 5 y pH 2, por ejemplo, aproximadamente pH 6, 5,5, 5, 4,5, 4, 3,5, 3, 2,5 o aproximadamente pH 2. Los grupos aminoalquilo cargados positivamente pueden interactuar con iones  $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$  objetivo para formar un par de iones unidos iónicamente. El enlace iónico puede ser reversible. Los grupos aminoalquilo cargados positivamente pueden interactuar adicionalmente o como alternativa con iones  $[\text{Z}^2\text{O}_4]^-$  o  $\text{X}^{3+}$  en una interacción ácido de Lewis-base de Lewis, y/o a través de la formación de enlaces de hidrógeno y/o a través de fuerzas de van der Waals o de dispersión. El adsorbente de sílice porosa que comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice puede unir, iónicamente o de otro modo, hasta el

100 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , o entre aproximadamente el 100 y el 50 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el 100 y el 80, el 95 y el 85, el 100 y el 70, el 90 y el 70, el 100 y el 55, el 70 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $X^{3+}$  de la solución proporcionada, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 85, el 80, el 75, el 70, el 65, el 60, el 55 o el 50 % en moles o masa.

5 Cuando el adsorbente de sílice porosa que comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice se une iónicamente o de otro modo entre el 100 y el 50 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2-O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , etapa c) puede comprender separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b). Este eluato recogido en la etapa c) puede comprender sustancialmente ninguna especie objetivo y sustancialmente ninguna especie contaminante. Puede comprender sustancialmente los  
10 componentes adicionales de la solución proporcionada de la etapa a) como se describe en la sección titulada "Especies objetivo y contaminantes". Cuando las especies objetivo y/o contaminantes son radiactivas, el eluato recogido en la etapa c) puede comprender subproductos de desintegración radiactiva. El eluato recogido en la etapa c) puede recogerse en un recipiente. Puede descartarse o, como alternativa, puede reutilizarse como se describe en la sección titulada "Generador".

15 El procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en esta sección puede comprender adicionalmente la etapa d') poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente de la etapa b) siendo capaz dicha solución de elución de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución. La solución de elución de la etapa d') puede liberar la especie objetivo de  
20 fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de las interacciones iónicas con grupos aminoalquilo cargados sobre el material adsorbente. La liberación de la especie objetivo puede comprender una reacción de intercambio iónico entre la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y uno o más aniones que comprenden la solución de elución. Estos aniones pueden ser, por ejemplo, aniones cloruro, yoduro, bromuro, acetato, nitrato, sulfato o carbonato.

25 La solución de elución de la etapa d') puede comprender una solución salina. La solución salina puede comprender cualquier sal soluble adecuada. La solución salina puede comprender una solución de cloruro de sodio. Puede comprender cloruro de amonio o de otro del grupo I o II, por ejemplo, cloruro de potasio o cualquier sal de sulfato, carbonato, cloruro, acetato, sulfato, cloruro, nitrato, yoduro o bromuro de amonio o del grupo I o II hidrosoluble. La  
30 concentración de sal total puede ser cualquier concentración adecuada, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 0,15 M o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 M, o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,15, 0,1 y 1, 0,05 y 0,5 o 0,5 y 1, por ejemplo, 0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1 M. La concentración total de sal puede ser de aproximadamente el 1 % (p/v) o de entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10 % (p/v), o de entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el  
35 1, el 1 y el 2, el 1 y el 5, el 1 y el 10, el 5 y el 10 o el 6 y el 8 % (p/v), por ejemplo, el 0,1, el 0,5, el 1,0, el 1,5, el 2,0, el 2,5, el 3,0, el 3,5, el 4,0, el 4,5, el 5,0, el 5,5, el 6,0, el 6,5, el 7,0, el 7,5, el 8,0, el 8,5, el 9,0, el 9,5 o el 10 % (p/v). Cuando la sal es cloruro de sodio, la concentración total de sal puede estar entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 10 % (p/v). Cuando la sal es una sal de nitrato o acetato de amonio o del grupo I o II, la concentración puede ser de aproximadamente 5 M, por ejemplo, de entre aproximadamente 1 M y aproximadamente  
40 10 M, o de entre aproximadamente 0,1 y 8 M, 0,1 y 1 M, 1 y 6 M, 4 y 10 M, o 4 y 6 M, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 M. La solución de elución, en particular la sal, puede elegirse de manera que las características de la solución le permitan invertir la unión de la especie objetivo al material adsorbente. Por ejemplo, la sal puede elegirse por la densidad de carga de sus iones constituyentes. Ventajosamente, la concentración de la sal elegida en la solución de elución también puede ajustarse para revertir la unión de la especie objetivo al material adsorbente, en particular, para minimizar el volumen de solución de elución requerido para revertir la unión de la  
45 especie objetivo.

La solución de elución de la etapa d') puede tener un pH definido. El pH definido puede controlarse añadiendo una solución tampón o añadiendo cualquier ácido o base adecuado. El pH de la solución de elución puede ser superior a  
50 aproximadamente pH 2, por ejemplo, superior a pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 o de entre aproximadamente pH 4 y pH 8, o pH 2 y pH 5, o pH 6 y pH 10, por ejemplo, pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o pH 14. El pH de la solución de elución puede ser superior al pKa del grupo aminoalquilo. La solución de elución de la etapa d') puede liberar hasta el 100 % de las especies objetivo unidas iónicamente o de otro modo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  del material adsorbente, o entre aproximadamente el 100 y el 85 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el  
55 100 y el 90, o el 95 y el 85 % en moles o masa, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 89, el 88, el 87, el 86 o el 85 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ . La etapa d') puede comprender adicionalmente recoger la solución de elución que contiene la especie objetivo en un recipiente. La solución de elución puede comprender la especie objetivo. El recipiente puede estar separado del recipiente que contiene el eluato de la etapa c). El procedimiento de "captura y liberación" de purificación y concentración puede purificar de este modo la solución proporcionada uniendo los iones contaminantes de forma  
60 irreversible, y permitiendo que las especies objetivo pasen al eluyente y puedan concentrar las especies objetivo como se describe a continuación.

El procedimiento de "captura y liberación" descrito anteriormente puede concentrar las especies objetivo como se indica a continuación: la solución proporcionada en la etapa a) puede tener una concentración de las especies  
65 objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de  $C_A$ . Después de poner en contacto esta solución con un material adsorbente de sílice porosa que comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice

para unir reversiblemente la especie objetivo, la especie objetivo puede unirse reversiblemente a la superficie del adsorbente. En la etapa d'), la solución de elución capaz de revertir la unión de la especie objetivo puede después revertir la unión de la especie objetivo de manera que la especie objetivo pase a la solución de elución. La solución de elución recogida después de la etapa d') puede tener una concentración total de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de  $C_B$ , en la que  $C_A < C_B$ . El volumen de solución utilizado en la etapa a) puede ser superior al volumen de la solución de elución utilizada en la etapa d'). El volumen de la solución de elución utilizada en la etapa d') puede elegirse específicamente para producir una determinada concentración de especies objetivo, por ejemplo, puede elegirse un volumen pequeño para concentrar las especies objetivo con respecto a la solución inicial proporcionada.

10 El procedimiento de "captura y liberación" descrito anteriormente puede comprender adicionalmente la etapa e) regenerar el material adsorbente, en el que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración al material adsorbente. La solución de regeneración puede añadirse al material adsorbente después de la puesta en contacto de la etapa b), la separación del eluato en la etapa c) y la puesta en contacto de la etapa d'). La etapa de regeneración puede comprender hacer pasar la solución de regeneración a través del material adsorbente. Como se  
15 ha descrito anteriormente, el material adsorbente puede comprender especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  unidas irreversiblemente al adsorbente a través de, por ejemplo, enlaces M'-O-Z<sup>1</sup> o M'-O-D, después de la etapa d') y, por tanto, antes de añadir la solución de regeneración. Ventajosamente, la solución de regeneración puede revertir la 'unión irreversible' de las especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , por ejemplo, interrumpiendo, escindiendo y/o revirtiendo los enlaces M'-O-Z<sup>1</sup> o M'-O-D de manera que las especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  se muevan hacia la solución de regeneración y  
20 los restos M'-OH se reestablecen sobre la superficie del material adsorbente.

La solución de regeneración de la etapa e) puede ser básica y puede ser como se describe para la solución de regeneración de la etapa c) en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"".

25 Después de la regeneración de la etapa e), el material adsorbente puede comprender menos de aproximadamente el 0,01 % (p/p) de Z<sup>1</sup> o D como también se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"". La solución de regeneración puede recogerse en un recipiente separado del eluato de la etapa c) y la solución de elución de la etapa d') durante o después de la regeneración de la etapa e). La solución de regeneración recogida puede desecharse. Después de la regeneración de la etapa e), el material adsorbente puede reutilizarse en el  
30 procedimiento.

En el procedimiento anterior de "captura y liberación", la etapa b) y/o la etapa d') y/o la etapa e) pueden comprender hacer pasar la solución a través de una columna que comprende el material adsorbente. La columna puede estar  
35 rellena de material adsorbente. La columna puede ser una columna de un solo uso, en la que una vez que la capacidad del material adsorbente para unirse a las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  se haya reducido irreversiblemente, la columna puede descartarse. La reducción de la capacidad del material adsorbente para unirse a especies  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  irreversiblemente puede ser una reducción de aproximadamente el 100 % o de entre aproximadamente el 100 y el 90 %, o de entre aproximadamente el 100 y el 80 %, o de entre aproximadamente el 90 y el 80 %, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90,  
40 el 85 o el 80 % antes de que el adsorbente pueda desecharse. La reducción en la capacidad puede medirse como el porcentaje de moles de especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  en el eluyente final (después de la etapa e)) con respecto a los moles de especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  en la solución proporcionada en la etapa a) del procedimiento.

45 La columna puede ser como alternativa una columna de uso múltiple. El número de usos para los cuales la columna es adecuada puede depender de la cantidad de especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  en la solución y el volumen de la solución que pasa a través de la columna. Por ejemplo, soluciones concentradas de especies contaminantes y/o grandes volúmenes de solución pueden reducir el número de reutilizaciones adecuadas. Como se ha descrito anteriormente, una vez que la capacidad del material adsorbente para unir las especies contaminantes  
50 de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  se ha reducido irreversiblemente, por ejemplo, entre aproximadamente el 100 y el 80 %, la columna puede descartarse. Esta reducción en la capacidad puede producirse después de muchas reutilizaciones, por ejemplo, después de más de 10, 50 o 100 reutilizaciones, por ejemplo, después de aproximadamente 50, 75, 100, 125 o 150 reutilizaciones. Ventajosamente, la etapa de regeneración e) y la elución de iones objetivo unidos reversiblemente en la etapa d) pueden aumentar el número de usos para los que la columna es adecuada.

55 Los materiales adsorbentes que se describen en esta sección pueden tener una capacidad de adsorción para el molibdeno de más de 450 mg de Mo/g de adsorbente y/o una capacidad de adsorción para el wolframio de más de aproximadamente 850 mg de W/g de adsorbente, como se describe en la sección titulada "Material adsorbente".

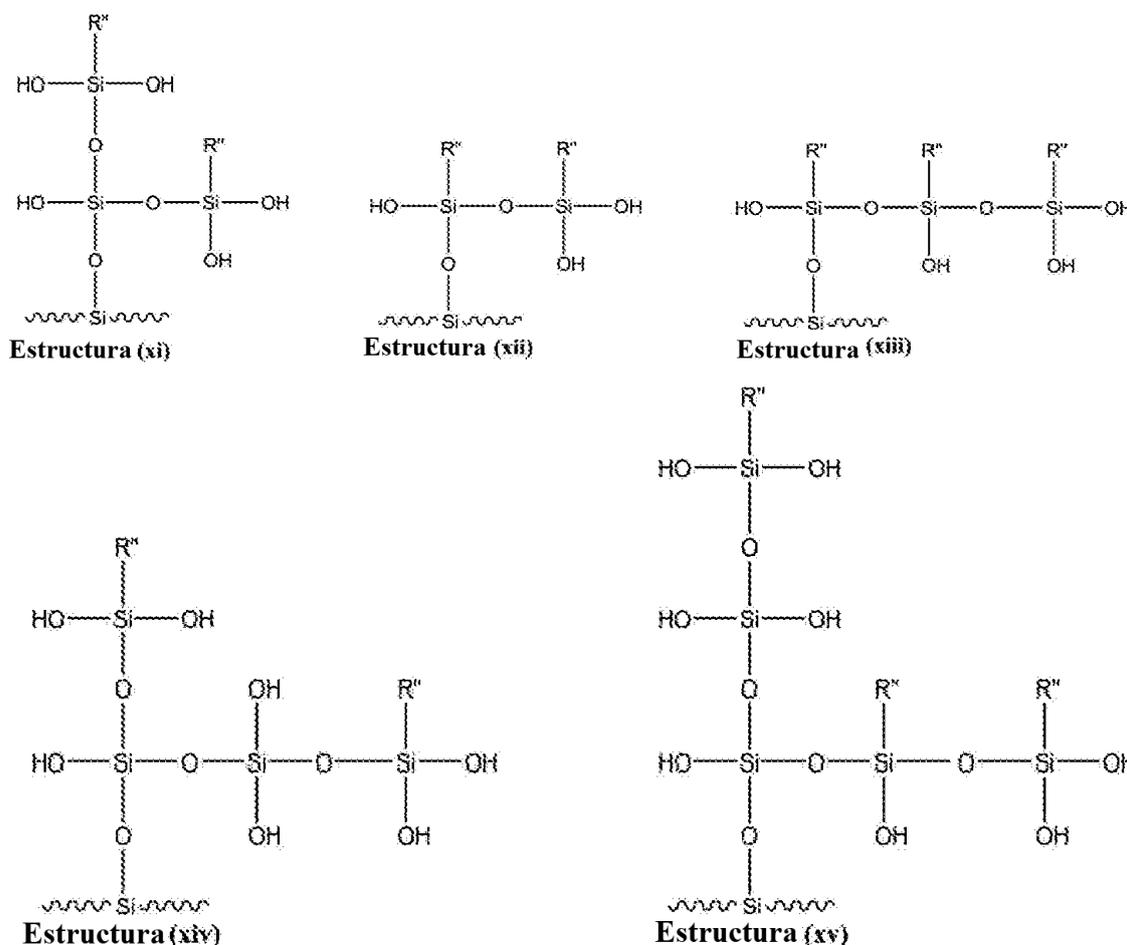
60 Un ejemplo no limitante de una configuración del procedimiento de purificación y concentración ("*captura y liberación*") (1) que comprende una etapa de regeneración se proporciona en la Figura 12. En la Figura 12, un eluyente acuoso no salino (por ejemplo, ácido acético/acetato) y se proporciona mezcla de solución de NaCl al <0,05 % o solución de NaCl al <0,05 %) (E) se proporciona a una columna de generador (K1) que comprende un adsorbente de sílice funcionalizada como se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"  
65 a través de un sistema de circulación de flujo de eluyente (EFC). El eluato de esta columna de generador, que es la solución de la etapa a) en el procedimiento que se describe en esta sección, después se hace pasar a través de una

columna de purificación (**K2**) que comprende un material adsorbente como se describe en esta sección, que atrapa especies contaminantes y especies objetivo como se ha descrito anteriormente. El eluyente acuoso no salino (**EFE**) que pasa a través de la columna (**K2**) se recoge, a través de una bomba (**P**), en un recipiente (**E**). Después, la especie objetivo se eluye de la columna (**K2**) usando un pequeño volumen de solución salina (**C**) y el eluato (**EF-C**) recogido en un recipiente como una solución purificada y concentrada de especies objetivo (**F**). Después de la recogida, se hace pasar una solución de NaOH 0,5 M (**B**) a través de la columna (**K2**) para revertir la unión irreversible de las especies  $Z^+O_4^{2-}$  o  $D^{4+}$  y regenerar la columna. El eluato (**EF-A,B**) producido mediante esta etapa se bombea (**P**) en un recipiente separado (**W**). Por último, se añade un lavado con agua (**B**) a la columna (**K2**) y los desechos del lavado con agua (**EF-A,B**) se bombean (**P**) al mismo recipiente de desechos separado (**W**).

*Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)*

En otra realización del procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", el material adsorbente que comprende sílice porosa tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada átomo de M' es Si y en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden una pluralidad de grupos aminoalquilo unidos a los átomos de Si.

Por ejemplo, el material adsorbente puede funcionalizarse con una cualquiera o más de las cadenas oligoméricas que se muestran en las Estructuras (xi) a (xv) no limitantes a continuación, en las que R" es un grupo aminoalquilo, por ejemplo, un grupo aminoalquilo R" como que se describe en la sección titulada "Compuestos de aminoalquilsilano".



El material adsorbente aplicado en los procedimientos de purificación y/o concentración ("captura y liberación") en esta sección puede ser capaz de retener y/o unir reversiblemente determinadas especies objetivo, por ejemplo, pertecnato ( $TcO_4^-$ ) y/o perrenato ( $ReO_4^-$ ) como se describe en los siguientes párrafos. El uso de un material adsorbente como se describe en esta sección en los procedimientos de "captura y liberación" proporciona ventajosamente una pluralidad de sitios de aminoalquilo a los que los iones objetivo pueden unirse reversiblemente, lo que a su vez puede ayudar en la separación, purificación y/o concentración de las especies objetivo en o de una

solución que comprende especies contaminantes.

En la etapa a), la solución que comprende una o más especies contaminantes puede ser como se describe en la sección titulada "Especies objetivo y contaminantes". Antes de la etapa b) que se describe a continuación, la solución proporcionada de la etapa a) puede hacerse pasar a través de una columna de adsorbente selectivo para el cloro para retirar o retirar sustancialmente cualquier solución salina o sal. Hacer pasar la solución proporcionada de la etapa a) a través de una columna de adsorbente selectivo para cloro puede reducir ventajosamente la concentración de iones cloruro en la solución proporcionada, ya que los iones cloruro pueden competir con la especie objetivo (por ejemplo, de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ ) en sitios de unión de grupos aminoalquilo reversibles sobre el material adsorbente de la invención.

El adsorbente de sílice porosa que se describe en esta sección que comprende una pluralidad de grupos funcionales aminoalquilo puede usarse en la etapa b) del procedimiento para purificar y concentrar al menos una especie objetivo de una solución que comprende al menos una especie objetivo y al menos una especie contaminante. En este procedimiento, la etapa b) puede realizarse para unir reversiblemente hasta el 100 % en moles o masa de los iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de la solución proporcionada. La puesta en contacto de la etapa b) puede realizarse para unirse reversiblemente entre el 100 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de la solución proporcionada, o puede realizarse para unirse reversiblemente entre el 100 y el 95, el 100 y el 85, el 95 y el 85, el 90 y el 60 o el 85 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^2O_4]^-$  de la solución proporcionada, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 85, el 80, el 75, el 70, el 65, el 60, el 55 o el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de la solución proporcionada. El adsorbente de sílice porosa que comprende una pluralidad de grupos funcionales aminoalquilo puede permitir que las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pasen a través del material adsorbente sin unirse al material adsorbente o a la superficie del material adsorbente, o a cualesquier grupos de cadenas oligoméricas acopladas covalentemente a la superficie del material adsorbente, o se unen con menos fuerza al adsorbente que los iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ . Puede permitir que las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pasen a través del material adsorbente sin unirse reversiblemente o irreversiblemente al material adsorbente. El adsorbente de sílice porosa que comprende una pluralidad de grupos funcionales aminoalquilo puede permitir que el 100 % en moles o masa de las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pase a través del material adsorbente, o entre aproximadamente el 100 y el 85 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el 100 y el 90, el 95 y el 85 o el 90 y el 85 % en moles o masa de las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pase a través del material adsorbente, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 89, el 88, el 87, el 86 o el 85 % en moles o masa de las especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pase a través del material adsorbente.

El material adsorbente de sílice porosa en el que cada M' es Si y en el que el material adsorbente comprende al menos un grupo aminoalquilo acoplado covalentemente a la superficie de la sílice puede permitir la unión reversible de la especie objetivo (por ejemplo, de fórmula  $[Z^2O_4]^-$ ) a los grupos aminoalquilo durante la puesta en contacto de la etapa b) como se describe en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" anterior. Por ejemplo, los grupos aminoalquilo pueden estar cargados positivamente durante la puesta en contacto de la etapa b) y los grupos aminoalquilo cargados positivamente pueden interactuar con iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  diana para formar un par iónico unido iónicamente. El enlace iónico puede ser reversible. El adsorbente puede unirse iónicamente hasta el 100 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , o entre aproximadamente el 100 y el 50 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el 100 y el 80, el 95 y el 85, el 100 y el 70, el 90 y el 70, el 100 y el 55, el 70 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $X^{3+}$  de la solución proporcionada, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 85, el 80, el 75, el 70, el 65, el 60, el 55 o el 50 % en moles o masa. Durante la puesta en contacto de la etapa b), los iones objetivo  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  pueden competir con los iones contaminantes  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  por sitios de unión reversibles, de manera que ninguna, o prácticamente ninguna, especie contaminante se una reversible (o irreversiblemente) al material adsorbente.

La etapa c) puede comprender separar la solución del material adsorbente después de la puesta en contacto de la etapa b) en forma de un eluato. El eluato puede recogerse en un recipiente separado. Dicho eluato puede comprender las especies contaminantes y cantidades traza de iones  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , por ejemplo, entre aproximadamente 5 ppm y 0,001 ppm de  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , o entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 1 ppm, o 1 y 0,1 ppm, o 0,1 y 0,01 ppm, o 0,01 y 0,001 ppm, o menos de aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm o 0,001 ppm, por ejemplo, aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm o 0,001 ppm de  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$ , u opcionalmente menos de aproximadamente el 0,001 % de radioactividad de especies objetivo y/o contaminantes en el eluido por radioactividad total de especies objetivo y/o contaminantes en la columna de adsorbente. El eluato de la etapa c), después de la puesta en contacto con el material adsorbente en la etapa b), puede comprender esencialmente los iones contaminantes en solución. Por tanto, el procedimiento puede purificar la solución proporcionada de la etapa a) permitiendo recoger el eluato que comprende los iones contaminantes, permitiendo que las especies objetivo se eluyan en una etapa posterior separada.

El procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en esta sección puede comprender adicionalmente poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente después de la etapa c), siendo

dicha solución de elución capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución. La solución de elución puede liberar la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de las interacciones iónicas con grupos aminoalquilo cargados sobre el material adsorbente. La liberación de la especie objetivo puede comprender una reacción de intercambio iónico entre la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  y uno o más aniones que comprenden la solución de elución. Estos aniones pueden ser, por ejemplo, aniones cloruro, yoduro, bromuro, acetato, nitrato, sulfato o carbonato. Ventajosamente, el volumen de solución de elución requerido para liberar la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  de las interacciones iónicas con grupos aminoalquilo cargados sobre el material adsorbente puede ser inferior al volumen de la solución utilizada en la etapa a).

La solución de elución puede comprender una solución salina, por ejemplo, una solución salina como se describe para la solución de elución de la etapa d') en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" anterior. Como se describe en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)", la solución de elución, en particular la sal, puede elegirse de manera que las características de la solución le permitan invertir la unión de la especie objetivo al material adsorbente. Por ejemplo, la sal puede elegirse por la densidad de carga de sus iones constituyentes. Ventajosamente, la concentración de la sal elegida en la solución de elución también puede ajustarse para revertir la unión de la especie objetivo al material adsorbente, en particular, para minimizar el volumen de solución de elución requerido para revertir la unión de la especie objetivo. La solución de elución también puede tener un pH definido, por ejemplo, un pH como se describe para el pH de la solución de elución de la etapa d') en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" anterior. La solución de elución puede comprender como alternativa una base soluble, por ejemplo, una sal de hidróxido soluble como se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"".

El procedimiento de purificación y/o concentración que se describe en esta sección puede comprender adicionalmente recoger la solución de elución que comprende la especie objetivo en un recipiente. El recipiente puede estar separado del recipiente que contiene el eluato de la etapa c). El procedimiento de purificación y concentración por "captura y liberación" puede purificar de este modo la solución proporcionada uniendo los iones objetivo de forma reversible y permitiendo que las especies contaminantes pasen a través del adsorbente hacia el eluyente, y después recuperando y/o concentrando las especies objetivo como se describe en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)".

Un ejemplo no limitante de una configuración del procedimiento de purificación y concentración ("*captura y liberación*") (II) que comprende una etapa de regeneración se proporciona en la Figura 13. En la Figura 13, un eluyente salino normal (A) se proporciona a una columna de generador (K1) que comprende un adsorbente de sílice funcionalizada como se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"". El eluato de esta columna de generador, que es la solución de la etapa a) en el procedimiento que se describe en esta sección, después se hace pasar a través de una columna de retirada de sal y/o cloruro (K2) y después se hace pasar en línea a través de una columna de purificación (K3) que comprende un material adsorbente como se describe en esta sección, que atrapa especies objetivo como se ha descrito anteriormente. El eluyente de desechos/especies contaminantes (EF-A) que pasa a través de la columna (K3) se recoge en un recipiente (W). La especie objetivo se eluye después de la columna (K3) usando un pequeño volumen de solución salina estéril (B) y el eluato (EF-B) se recoge en un recipiente como una solución purificada y concentrada de especies objetivo (F).

Los procedimientos esbozados en las secciones tituladas "Purificación por "captura sin liberación"", "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" y/o "Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)" pueden usarse como se ha descrito anteriormente o pueden combinarse con los procedimientos como se describen en la sección a continuación titulada "Generador".

*Generador de radionúclidos (separación radioquímica de núclidos hijos de una mezcla de núclidos hijos y parentales)*

El procedimiento que se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración" comprende:

- a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo;
- b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH y en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge; y,
- c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b) y las disposiciones de la misma analizadas en las tres secciones anteriores tituladas "Purificación por "captura sin liberación"", "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" y "Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)" pueden comprender adicionalmente las siguientes etapas A) a C) antes de la etapa a):

A) proporcionar una solución que comprende una o más especies objetivo y una o más especies

contaminantes;

B) poner en contacto la solución de la etapa A) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente, y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH; en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un M' que no es Si; y, en el que la afinidad del material adsorbente por la especie objetivo es inferior a la de la especie contaminante;

C) extraer el material adsorbente de la etapa B) con una solución de extracción para producir un extracto, siendo dicha solución de extracción capaz de extraer las especies objetivo del material adsorbente y siendo dicho extracto la solución de la etapa a).

Las especies objetivo y las especies contaminantes de la etapa A) pueden ser como se ha descrito anteriormente en la sección titulada "Especies objetivo y contaminantes" para las especies objetivo y las especies contaminantes de la etapa a). Por ejemplo, en la etapa A) anterior, la especie contaminante puede ser un ion  $D^{4+}$ , en el que D puede seleccionarse entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf. La especie contaminante pueden ser, por ejemplo,  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  o  $Hf^{4+}$ . En la etapa A) anterior, la especie objetivo puede ser un ion  $X^{3+}$ , en el que X puede seleccionarse entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu. La especie objetivo puede ser, por ejemplo,  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $In^{3+}$  o  $Lu^{3+}$ . D puede ser radiactivo, por ejemplo,  $^{44}Ti$ ,  $^{68}Ge$ ,  $^{89}Zr$ ,  $^{110}Sn$ ,  $^{44}Ti$ ,  $^{68}Ge$ ,  $^{89}Zr$ ,  $^{110}Sn$ ,  $^{113}Sn$  o  $^{172}Hf$ , o X puede ser radiactivo, por ejemplo,  $^{44}Sc$ ,  $^{68}Ga$ ,  $^{89m}Y$ ,  $^{110m}In$ ,  $^{113m}In$  o  $^{172}Lu$ , o tanto D como X pueden ser radiactivos. Cuando X es  $^{44}Sc$ , D puede ser  $^{44}Ti$ . Cuando X es  $^{68}Ga$ , D puede ser  $^{68}Ge$ . Cuando X es  $^{89m}Y$ , D puede ser  $^{89}Zr$ . Cuando X es  $^{110m}In$ , D puede ser  $^{110}Sn$ . Cuando X es  $^{113m}In$ , D puede ser  $^{113}Sn$ . Cuando X es  $^{172}Lu$ , D puede ser  $^{172}Hf$ . Los iones  $X^{3+}$  y  $D^{4+}$  pueden estar hidratados y/o hidroxilados en solución acuosa y, por tanto, pueden estar en forma  $[X(OH)_{3-y}]^{y+}$  en el que  $0 \leq y \leq 3$ , o pueden estar en forma  $[D(OH)_{4-w}]^{w+}$  en el que  $0 \leq w \leq 4$ .

En la etapa A) anterior, la solución que comprende una o más especies contaminantes puede comprender una especie contaminante de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  en la que  $Z^1$  puede ser Mo o puede ser W, por ejemplo, la especie contaminante puede ser  $MoO_4^{2-}$  o puede ser  $WO_4^{2-}$  y/o puede comprender una especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]^-$  en la que  $Z^2$  puede ser Tc o Re, por ejemplo, la especie objetivo puede ser  $[TcO_4]^-$  o puede ser  $[ReO_4]^-$ .  $Z^1$  puede ser radiactivo, por ejemplo,  $^{99}Mo$ , o  $^{188}W$  o  $Z^2$  pueden ser radioactivos, por ejemplo,  $^{99m}Tc$  o  $^{188}Re$ , o tanto  $Z^1$  como  $Z^2$  pueden ser radiactivos. Por tanto, en la etapa A), la especie contaminante puede ser  $[^{99}MoO_4]^{2-}$  o puede ser  $[^{188}WO_4]^{2-}$  y la especie objetivo puede ser  $[^{99m}TcO_4]^-$  o puede ser  $[^{188}ReO_4]^-$ , por ejemplo, cuando la especie contaminante es  $[^{99}MoO_4]^{2-}$ , la especie objetivo puede ser  $[^{99m}TcO_4]^-$ , o cuando la especie contaminante es  $[^{188}WO_4]^{2-}$ , la especie objetivo puede ser  $[^{188}ReO_4]^-$ . La solución de la etapa A) puede comprender una especie parental que se desintegra con el tiempo para formar la especie objetivo, por lo que la especie parental es la especie contaminante. Por ejemplo, la especie parental puede ser  $[^{99}MoO_4]^{2-}$  y la especie hija puede ser  $[^{99m}TcO_4]^-$ , o la especie parental puede ser  $^{188}WO_4^{2-}$  y la especie hija puede ser  $[^{188}ReO_4]^-$ .

La solución proporcionada de la etapa A) que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo puede ser la solución obtenida, por ejemplo, la reacción de fisión de uranio-235 irradiado en un reactor nuclear o la solución obtenida de una reacción nuclear de captura de neutrones usando molibdeno-98. Por tanto, la solución de la etapa A) puede comprender la especie parental o contaminante, cantidades variables de especies hijas u objetivo dependiendo de la semivida de la parental y el período de tiempo transcurrido entre la irradiación y la entrega al generador, y también puede comprender otras especies, incluyendo contraiones, material de partida no irradiado u otros productos traza.

El material adsorbente de la etapa B) puede ser como se describe para el material adsorbente de la etapa b) en la sección titulada "purificación por "captura sin liberación", por ejemplo, puede ser capaz de retener y/o unir covalentemente determinadas especies contaminantes, por ejemplo, iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  incluyendo iones molibdato ( $[MoO_4]^{2-}$ ) y/o tungstato ( $[WO_4]^{2-}$ ) o iones  $D^{4+}$  incluyendo  $Ti^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  o  $Hf^{4+}$  o hidroxo-complejos de los mismos. El material adsorbente en esta sección proporciona ventajosamente una pluralidad de sitios M'-OH a los que los iones contaminantes pueden unirse irreversiblemente, lo que a su vez puede ayudar a la retención de iones parentales (contaminantes) en el material adsorbente durante un período de tiempo, durante el cual los iones parentales pueden desintegrarse para producir iones hijos (objetivo) que, una vez producidos, no se unen o no se unen sustancialmente al material adsorbente.

La unión irreversible en esta sección puede comprender la formación de al menos un enlace M'-O- $Z^1$  o M'-O-D, en el que M' es Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge, por ejemplo, M' es Zr o Ti. Puede comprender la formación de al menos dos enlaces M'-O- $Z^1$  o M'-O-D por M' o por  $Z^1$  o D. Puede comprender la formación de una unión *bis- $\mu$ -oxo* entre los centros metálicos M' y  $Z^1$  o D. La expresión 'unión irreversible' puede abarcar la unión covalente de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  a los restos M'-OH o unidades  $M'O_4$  en las cadenas oligoméricas acopladas covalentemente a la superficie del sustrato de sílice porosa. La 'unión irreversible' puede evitar que los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  vuelvan a solubilizarse. La 'unión irreversible' puede evitar que los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  vuelvan a solubilizarse en condiciones normales de uso del material adsorbente de sílice porosa. Los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  pueden competir con los iones objetivo  $[Z^2O_4]^-$  o  $X^{3+}$  por sitios de unión irreversibles de manera que ninguna, o sustancialmente ninguna, especie objetivo se una irreversiblemente al material adsorbente.

El material adsorbente utilizado en la etapa B) está ventajosamente desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo. El adsorbente de sílice porosa desprovisto de grupos funcionales aminoalquilo puede usarse en la etapa B) del procedimiento para capturar los iones contaminantes. En este procedimiento, la etapa B) puede capturar hasta el 100 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada. La puesta en contacto de la etapa B) puede capturar entre el 100 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada, o puede capturar entre el 100 y el 95, el 100 y el 85, el 95 y el 85, el 90 y el 60 o el 85 y el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 85, el 80, el 75, el 70, el 65, el 60, el 55 o el 50 % en moles o masa de los iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  de la solución proporcionada.

Una vez que los iones parentales o contaminantes se han capturado como se ha descrito anteriormente en la etapa B), la etapa C) puede comprender extraer el material adsorbente de la etapa B) con una solución de extracción para producir un extracto, siendo dicha solución de extracción capaz de extraer las especies objetivo del material adsorbente y siendo dicho extracto la solución de la etapa a).

La solución de extracción de la etapa C) puede extraer ventajosamente la especie objetivo o hija formada por la desintegración de la especie parental del material adsorbente permitiendo que la especie objetivo pase al extracto. El extracto puede proporcionarse entonces como la solución de la etapa a). La solución de extracción en la etapa C) puede extraer hasta el 100 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]$  presente en el material adsorbente en el momento de la extracción, o puede extraer entre aproximadamente el 100 y el 85 %, o entre aproximadamente el 100 y el 95, el 100 y el 90, el 95 y el 85 o el 90 y el 85 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]$  o  $X^{3+}$  presente en el material adsorbente en el momento de la extracción, por ejemplo, el 100, el 99, el 98, el 97, el 96, el 95, el 94, el 93, el 92, el 91, el 90, el 89, el 88, el 87, el 86 o el 85 % en moles o masa de la especie objetivo de fórmula  $[Z^2O_4]$  o  $X^{3+}$  presente en el material adsorbente en el tiempo de extracción. El extracto producido de este modo en la etapa C) puede comprender las especies objetivo y cantidades traza de iones  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$  contaminantes, por ejemplo, entre aproximadamente 5 ppm y 0,001 ppm de  $[Z^1O_4]^{2-}$  o  $D^{4+}$ , o entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 1 ppm, o 1 y 0,1 ppm, o 0,1 y 0,01 ppm, o 0,01 y 0,001 ppm, o menos de aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm o 0,001 ppm, por ejemplo, aproximadamente 5 ppm, 1 ppm, 0,5 ppm, 0,1 ppm, 0,05 ppm, 0,01 ppm, 0,005 ppm o 0,001 ppm, u opcionalmente menos de aproximadamente el 0,001 % de radioactividad de las especies objetivo y/o contaminantes en el eluato por radioactividad total de especies objetivo y/o contaminantes en la columna de adsorbente.

La solución de extracción de la etapa c) puede comprender una solución salina, por ejemplo, puede ser como se describe para la solución de elución de la etapa b) en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)", por ejemplo, puede comprender cloruro de amonio o de otro del grupo I o II, por ejemplo, cloruro de potasio o cualquier sal de sulfato, carbonato, cloruro, acetato, sulfato, cloruro, nitrato, yoduro o bromuro de amonio o del grupo I o II hidrosoluble. La concentración de sal total puede ser cualquier concentración adecuada, por ejemplo, puede ser de aproximadamente 0,1 M o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 M, o de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,1, 0,1 y 1, 0,05 y 0,5 o 0,5 y 1, por ejemplo, 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1 M, o entre aproximadamente 1 M y aproximadamente 10 M, o entre aproximadamente 0,1 y 8 M, 0,1 y 1 M, 1 y 6 M, 4 y 10 M, o 4 y 6 M, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 M. Por ejemplo, la solución de elución puede comprender cloruro de sodio, en la que la concentración de cloruro de sodio es de aproximadamente el 1 % (p/v) y el pH está entre aproximadamente pH 1 y aproximadamente pH 5, o puede comprender sulfato de sodio o de amonio, en la que la concentración total de sulfato de sodio o de amonio está entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,5 M, o puede comprender acetato de sodio o amonio, en la que la concentración de acetato de sodio o amonio está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,0 M y el pH está entre aproximadamente pH 2 y aproximadamente pH 4. La solución de extracción de la etapa C) puede comprender cualquier ácido mineral adecuado, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico. El ácido puede tener una concentración de entre aproximadamente 0,01 M y aproximadamente 1,0 M, por ejemplo, entre aproximadamente 0,01 y 0,1 M, 0,05 y 0,5 M, o 0,5 y 1,0 M, por ejemplo, aproximadamente 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 o 1,0 M.

El procedimiento generador descrito anteriormente puede realizarse antes del procedimiento de purificación que se describe en la sección titulada "purificación por "captura sin liberación"" o puede realizarse antes de los procedimientos de purificación y concentración que se describen en las secciones tituladas "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" y "Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)". Cuando el procedimiento generador descrito anteriormente se realiza antes de los procedimientos de purificación y concentración que se describen en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)", el eluato recogido en la etapa c) comprende sustancialmente ninguna especie objetivo y sustancialmente no puede usarse ninguna especie contaminante como solución de extracción en la etapa C) del procedimiento anterior. Por tanto, el eluato recogido en la etapa c) en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" puede reciclarse para su uso en la etapa C) del procedimiento anterior. El procedimiento de reciclaje puede realizarse más de 1 vez, por ejemplo, más de 2, 5, 10, 20, 50, 100 o 150 veces, por ejemplo, entre 1 y 150 veces o entre 1 y 50, 50 y 100 o 100 y 150 veces, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 80, 100, 120 o 150 veces.

Ventajosamente, la capacidad de adsorción del material adsorbente para los iones contaminante o parentales como

se usan en el procedimiento generador que se describe en esta sección es alta, por ejemplo, entre aproximadamente 400 y 1000 mg de Mo/g de adsorbente o entre aproximadamente 700 y 2000 mg de W/g adsorbente, o capacidades de adsorción como se describe en la sección titulada "Material adsorbente". Esta alta capacidad de adsorción puede deberse a una alta densidad de restos M'-OH sobre la superficie interna y/o externa del adsorbente, que puede unir irreversiblemente especies contaminantes o parentales. La alta capacidad de adsorción del material adsorbente para los iones contaminante o parentales puede conseguirse sinterizando materiales adsorbentes con un contenido particularmente alto de átomos de M' tetravalentes, por ejemplo, en los que M' es Ti o Zr.

#### 10 *Sumario del uso de adsorbentes para procedimientos de separación radioquímica*

La presente invención proporciona el uso de cualquier material adsorbente adecuado que se describa en el presente documento para concentrar una especie objetivo a partir de una solución que comprende una o más especies contaminantes y la especie objetivo. La presente invención también proporciona el uso de cualquier material adsorbente adecuado que se describa en el presente documento para separar una especie objetivo de una especie contaminante de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo. La especie contaminante puede ser una especie parental que se desintegra con el tiempo para formar la especie objetivo. Por ejemplo, la especie contaminante puede ser de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  y la especie objetivo pueden ser de fórmula  $[Z^2O_4]$ , en la que  $Z^1 = Mo$  o  $W$  y  $Z^2 = Tc$  o  $Re$ . Como alternativa o adicionalmente, la especie contaminante puede ser un ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf y la especie objetivo puede ser un ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu. La presente invención proporciona el uso de cualquier material adsorbente adecuado que se describe en el presente documento en un dispositivo concentrador de radioisótopos. El dispositivo concentrador de radioisótopos puede separar y/o concentrar una especie objetivo de una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo. Por ejemplo, el dispositivo concentrador de radioisótopos puede ser un dispositivo ULTRALUTE® (concentrador de radioisótopos de usos múltiples).

#### *Sumario de los procedimientos de purificación y/o concentración*

Como se describe en las secciones anteriores, los materiales adsorbentes de la presente invención pueden seleccionarse para procedimientos de purificación y/o concentración basados en la capacidad de unión covalente/quimiosorción (es decir, "captura sin liberación") o capacidad de intercambio iónico (es decir, "captura y liberación"), o una combinación de ambas capacidades dentro del mismo material adsorbente. Los amplios valores de  $pK_a$  de los grupos hidroxilo de óxidos metálicos hidratados (por ejemplo,  $pK_a = 4,2$  para el óxido de titanio hidratado y  $pK_a = 6-8$  para el óxido de circonio hidratado) y de los grupos amino ( $pK_a = 9,7-11,2$ ) en las cadenas oligoméricas aplicadas como recubrimiento sobre el soporte de sílice sólido proporciona un margen para una alta resolución de separación en procedimientos de purificación y/o concentración que se describen en el presente documento cuando se eligen soluciones de pH específico. Adicionalmente, la naturaleza multifuncional de los materiales adsorbentes de la presente invención los hace adecuados para su uso en generadores de  $^{99m}Tc/^{99}Mo$  y  $^{188}Re/^{188}W$  como materiales de relleno de columna de generador, en los que pueden actuar tanto para purificar como para concentrar el eluato de generador, así como en procedimientos adicionales de separación y/o concentración.

Las presentes realizaciones y la descripción detallada han de considerarse en todos los aspectos ilustrativas y no restrictivas.

#### **Ejemplos**

La presente invención se describirá ahora con referencia a ejemplos específicos, que no deben interpretarse de ningún modo como limitantes.

#### **Rendimiento del adsorbente: Síntesis**

Puede sinterizarse un gel de sílice de área superficial grande y alta porosidad adecuado para su uso en la presente invención como se indica a continuación:

en una primera etapa, se reduce permanganato de potasio con alcohol etílico en solución acuosa a temperatura ambiente para formar un sol de dióxido de manganeso hidratado. Después, este sol de dióxido de manganeso hidratado se añade a una solución ácida y/o controlada con tampón de pH que contiene silicato de sodio, dando como resultado un precipitado de hidrogel. El precipitado de hidrogel se envejece y se trata hidrotérmicamente en un frasco de teflón sellado a temperaturas crecientes de entre 70 y 110 °C a presión autógena durante varias horas hasta que se forme un producto semicristalino. Después, el precipitado se seca a 60 °C durante varias horas y se tritura en polvo con un tamaño de partícula de menos de 100  $\mu m$ . Después, el polvo obtenido se lava con una solución de ácido oxálico 1 M hasta que todo el dióxido de manganeso se haya convertido en iones  $Mn^{2+}$  solubles, dando como resultado un polvo sólido de color blanco. Los iones de  $Mn^{2+}$  pequeños solubles no son adsorbidos por el gel de sílice y, por tanto, se retiran fácilmente por lavado del polvo de gel sólido junto con los iones  $K^+$ ,  $Na^+$  y nitrato. El polvo de color blanco se lava después con agua desionizada para proporcionar sílice sin  $Mn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ , nitrato y otros contraiones. Por último, el polvo de color blanco se lava con alcohol etílico para retirar cualquier

residuo orgánico generado por la oxidación del ácido oxálico. Después, el gel sólido se seca en un horno a 135 °C durante varias horas y se tamiza para recibir el polvo de sílice hidratado sólido de tamaño de partícula adecuado (por ejemplo, de 50 a 100 µm). Este polvo de gel de sílice se usa después como material de partida en los siguientes procedimientos.

5 Se proporcionan parámetros de la solución para realizar la síntesis de la sílice con plantilla de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> en la Tabla 1. En la Figura 1 se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la sílice sinterizada mediante el procedimiento con plantilla de MnO<sub>2</sub>. La distribución de poros de la sílice sinterizada mediante el procedimiento con plantilla de MnO<sub>2</sub> se muestra en la Figura 2. Se muestran diagramas de termoanálisis para sílice sinterizada usando el procedimiento de plantilla de MnO<sub>2</sub> en la Figura 3.

**Tabla 1:** Parámetros de solución para la realización de la síntesis de la sílice con plantilla de nanopartículas de MnO<sub>2</sub>

Soluciones	Parámetros	Sílice de porosidad más alta	Sílice de porosidad media	Sílice de porosidad inferior
Solución A: Solución de sol de silicato	Volumen, V <sub>Silicato</sub> , ml	0,50	1,00	1,00
	Concentración de SiO <sub>2</sub> , C <sub>SiO2</sub> , mg/ml	350,00	368,35	368,35
	Contenido de SiO <sub>2</sub> , mg	175,00	368,35	368,35
	Base: concentración, C <sub>NaOH</sub> , M	3,50	4,75	4,75
Solución B: Solución de sol de MnO <sub>2</sub>	Volumen, V <sub>MnO2</sub> , ml	3,00	3,00	3,00
	Concentración de MnO <sub>2</sub> C <sub>MnO2</sub> , mg/ml	14,20	21,30	14,20
	Contenido de MnO <sub>2</sub> , mg	42,60	63,93	42,60
	Concentración de ácido, C <sub>HNO3</sub> , M	0,25	0,25	0,25
Solución mixta, Solución A + Solución B	Concentración de base C <sub>NaOH</sub> , M	0,285	1,00	1,00
	Concentración de SiO <sub>2</sub> C <sub>SiO2</sub> , mg/ml	50,00	92,08	92,08
Solución C: Solución de tampón de acetato	Volumen de solución de ácido acético 12 M, ml	1,50	2,50	2,50
	Volumen de acetato de sodio 1,0 M, ml	1,50	2,50	2,50
Mezcla de solución de gelificación, Solución A + Solución B + Solución C	Volumen, ml	6,50	9,00	9,00
	Concentración de SiO <sub>2</sub> mg/ml	26,92	40,92	40,92
	pH	~5	~5	~5
	Tiempo de gelificación, min	7-10	4-6	4-6
	Relación molar (Mn/Si), % molar	16,8	12,00	8,00

**Procedimiento 1: Procedimiento de acoplamiento covalente mediado por óxido de silicio (SiO<sub>4</sub>-MCC)**

En la primera etapa, los grupos silanol sobre la superficie del gel de sílice se hacen reaccionar con alcóxido de silicio en disolvente de tolueno en una reacción de condensación. A esta reacción le sigue la hidrólisis de los grupos alcoxi residuales de alcóxido de silicio con una cantidad definida de agua para formar grupos silanol. Después, los grupos silanol formados se hacen reaccionar con un compuesto de aminoalquilsilano, con uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes, o con una mezcla de aminoalquilsilano o aminoalquilsilanos y uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes en una reacción de condensación adicional. Después, el producto de material adsorbente final se obtiene después de lavar y secar a temperatura controlada.

**Ejemplo 1: Síntesis usando el Procedimiento 1**

Como ejemplo del procedimiento SiO<sub>4</sub>-MCC descrito anteriormente, el acoplamiento covalente mediado por tetraetilortosilicato (TEOS) se realiza como se indica a continuación: Se suspenden 10 g de polvo de gel de sílice sinterizado anteriormente (S = 703 m<sup>2</sup>/g, C = 2,82 mmol de OH/g) en 75 ml de tolueno en un reactor de vidrio equipado con un condensador de reflujo tapado con un tapón desecador de ventilación. La reacción se mantiene en una atmósfera de nitrógeno seco durante el procesamiento/reflujo y se añade la cantidad requerida de TEOS (28,0 mmol). Después, la mezcla de reacción se agita a reflujo a 70 °C durante varias horas (mínimo 48 horas) en

una atmósfera de nitrógeno seco. En la siguiente etapa, la cantidad requerida de agua disuelta en etanol (84,0 mmol de agua en 5 ml de etanol seco) se añade mientras se agita y después la mezcla se agita durante 10 horas adicionales. La cantidad requerida de compuesto de aminoalquilsilano (42 mmol de [3-(dietilamino)propil]trimetoxisilano/ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, disuelto en 20 ml de tolueno) se añade después, seguido de la adición de la cantidad requerida de un alcóxido metálico tetravalente (42 mmol de etóxido de titanio/Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> disuelto en 20 ml de tolueno) o una mezcla del mismo disuelto en 40 ml de tolueno. Durante la adición y durante 48 horas después, la mezcla se agita a reflujo. Después, el polvo sólido de la mezcla de reacción se filtra y se lava, en primer lugar con tolueno y después con etanol y seguido de agua. El producto final de material adsorbente se obtiene después de secar el polvo sólido a 75 °C durante 24 horas. El adsorbente de [3-(dietilamino)propil] hidroxilsilano/sílice funcionalizada con titanio-hidroxilo producido mediante este procedimiento contenía 99,4 mg de Ti/g y 28,5 mg de material adsorbente Ni/g.

*Procedimiento 2: Acoplamiento covalente auto-mediado (S-MCC) usando un mediador de aminoalquilsilano*

En la primera etapa, se hacen reaccionar grupos silanol sobre la superficie del gel de sílice con un compuesto de aminoalquilsilano en disolvente de tolueno en una reacción de condensación. A esta reacción le sigue la hidrólisis de los grupos alcóxido residuales del compuesto de aminosilano con una cantidad definida de agua para formar grupos silanol. Después, los grupos silanol formados se hacen reaccionar con un compuesto de aminoalquilsilano, uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes o una mezcla de aminoalquilsilano o aminoalquilsilanos, y uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes en una reacción de condensación adicional. Después, el producto de material adsorbente final se obtiene después de lavar y secar a temperatura controlada.

**Ejemplo 2: Síntesis usando el Procedimiento 2**

Como ejemplo del procedimiento S-MCC descrito anteriormente, se suspenden 10 g de polvo de gel de sílice sinterizado anteriormente (S = 703 m<sup>2</sup>/g, C = 2,82 mmol de OH/g) en 75 ml de tolueno en un reactor de vidrio equipado con un condensador de reflujo tapado con un tapón desecador de ventilación. La reacción se mantiene en una atmósfera de nitrógeno seco durante el procesamiento/reflujo y la cantidad requerida de compuesto de aminoalquilsilano (28,0 mmol de [3-(dietilamino)propil]trimetoxisilano/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, disuelto en 20 ml de tolueno) o se añaden 28,0 mmol de una mezcla de aminoalquilsilano y un compuesto de alcóxido metálico disuelto en tolueno o alcohol. La mezcla de reacción se agita a reflujo a 70 °C durante varias horas (mínimo 48 horas) en una atmósfera de nitrógeno seco. En la siguiente etapa, la cantidad requerida de agua disuelta en etanol (56,0 mmol de agua en 5 ml de etanol seco) se añade mientras se agita y después la mezcla se agita durante 10 horas adicionales. La cantidad requerida de compuesto de aminoalquilsilano (56 mmol de [3-(dietilamino)propil]trimetoxisilano/(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, disuelto en 30 ml de tolueno) se añade después en una atmósfera de nitrógeno seco. Durante la adición y durante 48 horas después, la mezcla se agita a reflujo. Después, el polvo sólido de la mezcla de reacción se filtra y se lava, en primer lugar con tolueno y después con etanol y seguido de agua. El producto final de material adsorbente se obtiene después de secar el polvo sólido a 75 °C durante 24 horas. El material adsorbente de sílice funcionalizada con [3-(dietilamino)propil]hidroxilsilano sinterizado mediante este procedimiento contenía 46,5 mg de Ni/g de material adsorbente

*Procedimiento 3: Acoplamiento covalente auto-mediado (S-MCC) usando un mediador de óxido metálico*

En la primera etapa, los grupos silanol sobre la superficie del gel de sílice se hacen reaccionar con un compuesto de alcóxido metálico tetravalente en disolvente de tolueno en una reacción de condensación. Esta reacción va seguida de la hidrólisis de grupos alcoxi residuales de compuesto de alcóxido metálico con una cantidad definida de agua para formar los grupos hidroxilo. Después, los grupos hidroxilo metálicos formados se hacen reaccionar con un compuesto de aminoalquilsilano, uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes o una mezcla de aminoalquilsilano o aminoalquilsilanos, y uno o más alcóxidos metálicos tetravalentes en una reacción de condensación adicional. Después, el producto de material adsorbente final se obtiene después de lavar y secar a temperatura controlada.

**Ejemplo 3: Síntesis usando el Procedimiento 3**

Como ejemplo del procedimiento de acoplamiento covalente mediado por óxido metálico descrito anteriormente, se suspenden 10 g de polvo de gel de sílice como se ha sinterizado anteriormente (S = 703 m<sup>2</sup>/g, C = 2,82 mmol de OH/g) en 75 ml de tolueno (alcohol para recubrimiento de ZrOH) en un reactor de vidrio equipado con un condensador de reflujo tapado con un tapón desecador de ventilación. La reacción se mantiene en una atmósfera de nitrógeno seco durante el procesamiento/reflujo. Después se añade la cantidad requerida de un alcóxido metálico tetravalente (28 mmol de etóxido de titanio/Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> disuelto en 20 ml de tolueno; o 28 mmol de tetracloruro de circonio/Zr(Cl)<sub>4</sub> o etóxido de circonio/Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> disuelto en 20 ml de alcohol isopropílico). La mezcla de reacción se agita a reflujo a 70 °C durante varias horas (mínimo 48 horas) en una atmósfera de nitrógeno seco. En la siguiente etapa, la cantidad requerida de agua disuelta en etanol (84,0 mmol de agua en 5 ml de etanol seco) se añade mientras se agita y después la mezcla se agita durante 10 horas adicionales. Después se añade la cantidad requerida de (84 mmol de etóxido de titanio/Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> disuelto en 40 ml de tolueno u 84 mmol de tetracloruro de circonio/Zr(Cl)<sub>4</sub> o etóxido de circonio/Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> disuelto en 40 ml de alcohol isopropílico) en una atmósfera de nitrógeno seco. Durante la adición y durante 48 horas después, la mezcla se agita a reflujo. Después, el polvo sólido

de la mezcla de reacción se filtra y se lava, en primer lugar con tolueno y después con etanol y seguido de agua. El producto final de material adsorbente se obtiene después de secar el polvo sólido a 75 °C durante 24 horas. El producto de material adsorbente de sílice funcionalizada con hidroxilo de metal tetravalente contenía 386,2 mg de Zr/g de material adsorbente.

5

*Sumario de procedimientos*

Las posibles combinaciones de grupos mediadores y funcionales de acuerdo con los procedimientos de síntesis 1 a 3 anteriores se muestran en la Tabla 2.

10

**Tabla 2:** Posibles combinaciones de grupos mediadores y funcionales de acuerdo con los procedimientos de síntesis 1 a 3 anteriores.

Procedimiento de síntesis	Mediado por	EO <sub>4</sub> unido	Asignado como	Combinación**	Opción de acoplamiento*
2	Silano*	Silano	Silano*-Silano	1	A
		SiO <sub>4</sub>	No investigado	2	-
		TiO <sub>4</sub>	Silano*-TiO	3	B
		ZrO <sub>4</sub>	Silano*-ZrO	4	B
1	SiO <sub>4</sub> *	SiO <sub>4</sub>	No investigado	5	-
		Silano	SiO <sub>4</sub> *-Silano	6	D
		TiO <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub> *-TiO	7a	F
		TiO <sub>4</sub> ; Silano	SiO <sub>4</sub> * (Silano) -TiO	7b	E
		ZrO <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub> *-ZrO	8a	F
		ZrO <sub>4</sub> ; Silano	SiO <sub>4</sub> * (Silano) -ZrO	8b	E
3	TiO <sub>4</sub> *	TiO <sub>4</sub>	TiO <sub>4</sub> *-TiO	9 a	C
		TiO <sub>4</sub> ; Silano	TiO <sub>4</sub> * (Silano) -TiO	9b	M
		Silano	TiO <sub>4</sub> *-Silano	10a	G
		Silano; TiO <sub>4</sub>	TiO <sub>4</sub> * (TiO <sub>4</sub> ) -Silano	10b	H
		SiO <sub>4</sub>	No investigado	11	-
		ZrO <sub>4</sub>	TiO <sub>4</sub> *-ZrO	12a	C
		ZrO <sub>4</sub> ; Silano	TiO <sub>4</sub> * (Silano) -ZrO	1,2b	M
3	ZrO <sub>4</sub> *	ZrO <sub>4</sub>	ZrO <sub>4</sub> *-ZrO	13a	C
		ZrO <sub>4</sub> ; Silano	ZrO <sub>4</sub> * (Silano) -ZrO	13b	M
		Silano	ZrO <sub>4</sub> *-Silano	14a	G
		Silano; ZrO <sub>4</sub>	ZrO <sub>4</sub> * (ZrO <sub>4</sub> ) -Silano	14b	H
		SiO <sub>4</sub>	No investigado	15	-
		TiO <sub>4</sub>	ZrO <sub>4</sub> *-TiO	16a	C
		TiO <sub>4</sub> ; Silano	ZrO <sub>4</sub> * (Silano) -TiO	16b	M

\*Estas opciones de acoplamiento se ilustran en la Figura 7.  
 \*\*Estas designaciones de combinación se mencionan en las Tablas 5 y 6.

15 **Cálculos**

Como la presente invención se refiere al acoplamiento de determinados grupos funcionales a la superficie de un sustrato de sílice porosa, se usa optimización de la densidad de grupos OH sobre la superficie de la sílice, a su vez, para optimizar la densidad de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice. La realización de esta optimización puede conducir a materiales adsorbentes con una capacidad potenciada para efectuar la purificación y concentración.

20

Para evaluar la compatibilidad geométrica de los grupos alcoxi metálicos y aminoalquilsilano, se supone que estos grupos existen en unidades tetraédricas (EO<sub>4</sub>). Adicionalmente, los siguientes cálculos se basan en el cálculo del número máximo de unidades tetraédricas (EO<sub>4</sub>) unidas covalentemente que pueden acomodarse en un área definida de la superficie de sílice. La unidad tetraédrica utilizada para modelar los grupos de alcoxi metálico y aminoalquilsilano tetravalentes se muestra en la Figura 4.

25

Los radios de los iones utilizados para cálculos adicionales se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3:** Radios de los iones utilizados para cálculos de compatibilidad geométrica

Ion	C <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Radio, Å	0,16	0,41	0,61	0,72	1,32	1,37	1,50	1,81	3,2	3,23	3,24

5 Los parámetros que se muestran en la Tabla 3 se combinaron con los cálculos geométricos de la Figura 4 y los parámetros para *d*, *h* y *k* calculados. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4 para diferentes elementos centrales (E) de las unidades tetraédricas (EO<sub>4</sub>).

10 **Tabla 4:** Parámetros geométricos *d*, *h* y *k* calculados para diferentes elementos centrales (E) de las unidades tetraédricas (EO<sub>4</sub>)

Elemento, E	Si	Ti	Zr
Parámetros	$d_{SiO} = r_O + r_{Si} = 1,73 \text{ Å}$ $h_{SiO} = 2,4470 \text{ Å}$ $k_{SiO} = 2,8256 \text{ Å}$	$d_{TiO} = r_O + r_{Ti} = 1,93 \text{ Å}$ $h_{TiO} = 2,7299 \text{ Å}$ $k_{TiO} = 3,1522 \text{ Å}$	$d_{ZrO} = r_O + r_{Zr} = 2,04 \text{ Å}$ $h_{ZrO} = 2,8855 \text{ Å}$ $k_{ZrO} = 3,3319 \text{ Å}$

15 Como el adsorbente de gel de sílice se usa como sustrato inerte para el acoplamiento covalente de grupos funcionales en su superficie, se describen las siguientes propiedades del sustrato de sílice medidas experimentalmente para su uso en cálculos posteriores.

*S* (m<sup>2</sup>/g) es el área superficial de la sílice;

*s* (Å<sup>2</sup>/grupo-OH) es el área superficial por grupo silanol de la superficie de la sílice; y

*C* (mmol/g) es la capacidad de intercambio iónico de la sílice (es decir, la cantidad de grupos silanol por gramo de sílice).

20 Suponiendo que un grupo silanol ocupa un cuadrado de área *s* sobre la superficie de la sílice, el lado *D* y la diagonal *L* de este cuadrado se calculan usando la Ecuación 9 y la Ecuación 10:

$$s = \frac{S \times 10^{20}}{C \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23}} = \frac{S}{6,023 \times C} \quad \dots \text{Ecuación 9}$$

$$D = \sqrt{\frac{s}{6,023 \times C}}; L = \sqrt{\frac{2 \times s}{6,023 \times C}} \quad \dots \text{Ecuación 10}$$

30 La evaluación de la compatibilidad geométrica de los grupos alcoxi y silano metálicos para el acoplamiento covalente de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice se basa en el cálculo del número máximo de unidades tetraédricas (EO<sub>4</sub>) unidas covalentemente dispuestas en este cuadrado, tumbadas a lo largo de su diagonal *L*, como se ilustra en la Configuración 1 (Figura 5) y la Configuración 2 (Figura 6).

35 Los datos para la evaluación geométrica de la Configuración 1 se proporcionan en la Tabla 5. Opciones de acoplamiento A, B, C, D, E, F, G, H y M se ilustran en la Figura 7. Estas opciones de acoplamiento se refieren a materiales porosos de adsorbente de sílice fabricados de acuerdo con los siguientes Procedimientos y correspondientes a las siguientes Combinaciones (véase también la Tabla 2):

40 A - Procedimiento 2, Combinación 1; B - Procedimiento 2, Combinación 3 o 4; C - Procedimiento 3, Combinación 9, 12, 13 o 16; D - Procedimiento 1, Combinación 6; E - Procedimiento 1, Combinación 7 u 8 (SiO<sub>4</sub> (aminoalquilsilano) + MO<sub>4</sub>); F - Procedimiento 1, Combinación 7 u 8; G - Procedimiento 3, Combinación 10 u 14; H - Procedimiento 3, Combinación 10 o 14 (MO<sub>4</sub>(MO<sub>4</sub>) + aminoalquilsilano); M - Procedimiento 3, Combinación 9, 12, 13 o 16 (MO<sub>4</sub>(aminoalquilsilano) + MO<sub>4</sub>).

**Tabla 5:** Evaluación geométrica de la Configuración 1 (Figura 5).

Combinación (véase la tabla 2)	Datos en la Tabla	Opción de acoplamiento*	Ecuaciones para la configuración 1
1	7	A	$N_{SiO_4^* - Silano} (1) = \frac{L - r_O}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_O}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $N_{Silano^* - Silano} = N_{SiO_4^* - Silano}$
6	7	D	

45

(continuación)

Combinación (véase la tabla 2)	Datos en la Tabla	Opción de acoplamiento*	Ecuaciones para la configuración 1	
3	8	B	$n_{SiO_4^* - TiO}(1) = \frac{L - (h_{SiO} + r_o)}{h_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{SiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{SiO_4^* - ZrO}(1) = \frac{L - (h_{SiO} + r_o)}{h_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{SiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{Silano^* - TiO} = n_{SiO_4^* - TiO} \quad ; \quad n_{Silano^* - ZrO} = n_{SiO_4^* - ZrO}$	
4	8	B		
7a	9	F		
7b	8	E		
8a	9	F		
8b	8	E		
9a	11	C	$n_{TiO_4^* - TiO}(1) = \frac{L - r_o}{h_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{Si_{(2a)}^* - SiO}(1) = 1 + \frac{L - (h_{TiO} + r_o)}{h_{ZrO}} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{TiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{SiO_4^* - ZrO}(1) = \frac{L - r_o}{h_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{M_{(12a)}^* - TiO}(1) = 1 + \frac{L - (h_{TiO} + r_o)}{h_{TiO}} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{TiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{M_{(12b)}^* - ZrO} \approx n_{ZrO_4^* - ZrO} \quad ; \quad n_{M_{(12a)}^* - TiO} \approx n_{TiO_4^* - TiO}$	
9b	10	M		
12a	11	C		
12b	10	M		
13a	11	C		
13b	10	M		
16a	11	C		
16b	10	M		
10a	12	G		$n_{TiO_4^* - Silano}(1) = \frac{L - (h_{TiO} + r_o)}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{TiO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$ $n_{ZrO_4^* - Silano}(1) = \frac{L - (h_{ZrO} + r_o)}{h_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (h_{ZrO} + r_o)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)} \times 0,75}$
10b	13	H		
14a	12	G		
14b	13	H		

\*Estas opciones de acoplamiento se ilustran en la Figura 7.

5

Los datos para la evaluación geométrica de la Configuración 2 se proporcionan en la Tabla 6.

**Tabla 6:** Evaluación geométrica de la Configuración 2 (Figura 6).

Combinación (véase la tabla 2)	Datos en la Tabla	Opción de acoplamiento*	Ecuaciones para la configuración 2
1	7	A	$n_{SiO_4^* - Silano}(2) = \frac{L - r_o}{k_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_o}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{Silano^* - Silano} = n_{SiO_4^* - Silano}$
6	7	D	

(continuación)

Combinación (véase la tabla 2)	Datos en la Tabla	Opción de acoplamiento*	Ecuaciones para la configuración 2	
3	8	B	$n_{SiO_4^* \cdot TiO}(2) = \frac{L - (k_{SiO} + r_0)}{k_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{SiO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{SiO_4^* \cdot ZrO}(2) = \frac{L - (k_{SiO} + r_0)}{k_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{SiO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{Silano^* \cdot TiO} = n_{SiO_4^* \cdot TiO} ; n_{Silano^* \cdot ZrO} = n_{SiO_4^* \cdot ZrO}$	
4	8	B		
7a	9	F		
7b	8	E		
8a	9	F		
8b	8	E		
9a	11	C	$n_{TiO_4^* \cdot TiO}(2) = \frac{L - r_0}{k_{TiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_0}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{M_{(SiO_4^* \cdot ZrO)}(2)} = 1 + \frac{L - (k_{TiO} + r_0)}{k_{ZrO}} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{TiO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{ZrO_4^* \cdot ZrO}(2) = \frac{L - r_0}{k_{ZrO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - r_0}{\sqrt{2 \times d_{ZrO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{M_{(ZrO_4^* \cdot TiO)}(2)} = 1 + \frac{L - (k_{ZrO} + r_0)}{k_{TiO}} = 1 + \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{ZrO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{TiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{M_{(SiO_4^* \cdot ZrO)}} \approx n_{ZrO_4^* \cdot ZrO} ; n_{M_{(ZrO_4^* \cdot TiO)}} \approx n_{TiO_4^* \cdot TiO}$	
9b	10	M		
12a	11	C		
12b	10	M		
13a	11	C		
13b	10	M		
16a	11	C		
16b	10	M		
10a	12	G		$n_{TiO_4^* \cdot Silano}(2) = \frac{L - (k_{TiO} + r_0)}{k_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{TiO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$ $n_{ZrO_4^* \cdot Silano}(2) = \frac{L - (k_{ZrO} + r_0)}{k_{SiO}} = \frac{\sqrt{\frac{2 \times S}{6,023 \times C}} - (k_{ZrO} + r_0)}{\sqrt{2 \times d_{SiO}^2 \times (1 - \cos 109,5^\circ)}}$
10b	13	H		
14a	12	G		
14b	13	H		

\*Estas opciones de acoplamiento se ilustran en la Figura 7.

5 Se proporcionan resultados de la evaluación geométrica usando las ecuaciones presentadas en la Tabla 5 y la Tabla 6 para cada combinación de material adsorbente de sílice porosa diferente (es decir, combinaciones 1, 3-4, 6-10, 12-14 y 16 como se describe en la Tabla 2) en las siguientes Tablas 7 a 13.

**Tabla 7:** Evaluación de acoplamiento covalente mediado por óxido de silicio (SiO4) y silano con compuestos de aminoalquilsilano. Véase también la Figura 7, opciones de acoplamiento A y D.

10

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de sílice								
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å/OH)	D (Å)	L (Å)	n <sub>1,SiO</sub>	n <sub>2,SiO</sub>	n <sub>SiO</sub>	C <sub>SiO</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	11,18	15,81	5,92	5,13	5	3,32
500	1,50	55,34	7,44	10,52	3,76	3,26	3	4,50
500	2,00	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	6,00
500	2,50	33,2,1	5,76	8,15	2,79	2,42	2	5,00
500	3,20	25,94	5,09	7,20	2,40	2,08	7	6,40

(continuación)

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de sílice								
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	D (Å)	L (Å)	n <sub>1,SiO</sub>	n <sub>2,SiO</sub>	n <sub>SiO</sub>	C <sub>SiO</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	3,60
375	1,5	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	4,50
500	2	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	6,00
625	2,5	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	7,50
800	3,2	41,51	6,44	9,11	3,18	2,76	3	9,60

- n<sub>SiO</sub> es el número máximo de unidades SiO<sub>4</sub> tetraédrico alojadas después del equilibrio entre n<sub>1,SiO</sub> de configuración 1 y n<sub>2,SiO</sub> de configuración 2.
- C<sub>SiO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades SiO<sub>4</sub> y/o la capacidad de carga máxima de los grupos alquilamino de los compuestos de silano. Esta cantidad se calcula como C<sub>SiO</sub> = n<sub>SiO</sub> x C.

**Tabla 8:** Evaluación del acoplamiento covalente mediado por óxido de silicio (SiO<sub>4</sub>) y silano con la unión covalente de compuestos de óxido metálico tetravalente (MO<sub>4</sub>) y aminoalquilsilano. Véase también la Figura 7, opciones de acoplamiento E y B.

5

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>Silano</sub>	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	1	4,41	3,70	4,17	3,50	3	1,98	4,62
500	1,50	55,34	1	2,47	2,02	2,34	1,91	2	3,00	7,50
500	2,00	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	2,00	6,00
500	2,50	33,21	1	1,60	1,27	1,51	1,20	1	2,50	7,50
500	3,20	25,94	1	1,25	0,96	1,19	0,91	1	3,20	9,60

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>Silano</sub>	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	1,20	3,60
375	1,5	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	1,50	4,50
500	7	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	2,00	6,00
625	2,5	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	2,50	7,50
800	3,2	41,51	1	1,95	1,57	1,85	1,49	1	3,20	9,60

- n<sub>MO</sub> es el número máximo de unidades MO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre n<sub>1,MO</sub> de Configuración 1 y n<sub>2,MO</sub> de Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub> = n<sub>MO</sub> × C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>M-OH</sub> = [(n<sub>MO</sub> × 2) + 1] × C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

**Tabla 9:** Evaluación del acoplamiento covalente mediado por óxido de silicio (SiO<sub>4</sub>) con la unión covalente de óxido metálico tetravalente (MO<sub>4</sub>). Véase también la Figura 7, opción de acoplamiento F.

10

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)	
500	0,66	125,02	4,41	3,70	4,17	3,50	3	2,64	6,60	
500	1,50	55,34	2,47	2,02	2,34	1,91	2	4,50	12,00	
500	2,00	41,51	1,95	1,57	1,85	1,49	1	4,00	12,00	
500	2,50	33,21	1,60	1,27	1,51	1,20	1	5,00	15,00	
500	3,20	25,94	1,25	0,96	1,19	0,91	1	6,40	19,20!	

(continuación)

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice									
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	1,95	1,57	1,85	1,49	1	2,40	7,20
375	1,5	41,51	5,95	1,57	1,85	1,49	1	3,00	9,00
500	2	41,51	1,95	1,57	1,85	1,49	1	4,00	12,00
625	2 5	41,51	1,95	1,57	1,85	1,49	1	5,00	15,00
800	3,2	41,51	1,95	1,57	1,85	1,49	1	6,40	19,20

- n<sub>MO</sub> es el número máximo de unidades MO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre los valores de n<sub>1,ZrO</sub> y n<sub>1,TiO</sub> de la Configuración 1 y los valores de n<sub>2,ZrO</sub> y n<sub>2,TiO</sub> de la Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub>=(n<sub>MO</sub>+1)×C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>M-OH</sub> = [(n<sub>MO</sub>+1)×2+2]×C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

**Tabla 10:** Evaluación del acoplamiento covalente mediado por óxido metálico tetravalente (MO4) con la unión covalente de compuestos de óxido metálico tetravalente (MO4) y aminoalquilsilano. Véase también la Figura 7, opción de acoplamiento M.

5

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de sílice									
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	5,31	4,59	5,02	4,35	4	2,64	5,28
500	1,50	55,34	3,37	2,92	3,19	2,76	3	4,50	9,00
500	2,00	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	4,00	8,00
500	2,50	33,21	2,50	2,16	2,37	2,05	2	5,00	10,00
500	3,20	25,94	2,15	1,86	2,04	1,76	1	3,20	6,40

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice									
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	2,40	4,80
375	1,5	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	3,00	6,00
500	2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	4,00	8,00
625	2,5	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	5,50	10,00
800	3,2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	6,40	12,80

- n<sub>MO</sub> es el número máximo de unidades MO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre los valores de n<sub>1,TiO</sub> y n<sub>1,ZrO</sub> de la Configuración 1 y los valores de n<sub>2,TiO</sub> y n<sub>2,ZrO</sub> de la Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub> = n<sub>MO</sub>×C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>M-OH</sub> = [(n<sub>MO</sub>-1)×2+2]×C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

**Tabla 11:** Evaluación de acoplamiento covalente mediado por óxido metálico tetravalente (MO4) con la unión covalente de más óxidos metálicos tetravalentes (MO4). Véase también la Figura 7, opción de acoplamiento C.

10

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de la sílice									
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	5,31	4,59	5,02	4,35	4	3,30	7,26
500	1,50	55,34	3,37	2,92	3,19	2,76	3	6,00	13,50
500	2,00	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	6,00	14,00
500	2,50	33,21	2,50	2,16	2,37	2,05	2	7,50	17,50
500	3,20	25,94	2,15	1,86	2,04	1,76	1	6,40	16,00

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice									
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,TiO</sub>	n <sub>2,TiO</sub>	n <sub>1,ZrO</sub>	n <sub>2,ZrO</sub>	n <sub>MO</sub>	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	3,60	8,40
375	1,5	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	4,50	10,50
500	2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	6,00	14,00
625	2,5	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	7,50	17,50
800	3,2	41,51	2,85	2,47	2,70	2,34	2	9,60	22,40

- n<sub>MO</sub> es el número máximo de unidades MO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre los valores de n<sub>1,TiO</sub> y n<sub>1,ZrO</sub> de la Configuración 1 y los valores de n<sub>2,TiO</sub> y n<sub>2,ZrO</sub> de la Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub>=(n<sub>MO</sub>+1)×C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub>=(n<sub>MO</sub>-1)×2+5]×C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

**Tabla 12:** Evaluación del acoplamiento covalente mediado por óxido metálico tetravalente (MO<sub>4</sub>) con la unión covalente de compuestos de aminoalquilsilano. Véase también la Figura 7, opción de acoplamiento G.

5

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de la sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,SiO</sub> (TiO)	n <sub>2,SiO</sub> (TiO)	n <sub>1,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>2,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>Silano</sub>	C <sub>silano</sub> (mmol/g)	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	4,80	4,01	4,74	3,94	4	3,30	0,66	0,66
500	1,50	55,34	2,64	2,14	2,58	2,07	2	4,50	1,50	1,50
500	2,00	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	4,00	2,00	2,00
500	2,50	33,21	1,67	1,30	1,61	1,23	1	5,00	2,50	2,50
500	3,20	25,94	1,28	0,96	1,22	0,90	1	6,40	3,20	3,20

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,SiO</sub> (TiO)	n <sub>2,SiO</sub> (TiO)	n <sub>1,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>2,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>SiO</sub>	C <sub>silano</sub> (mmol/g)	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	2,40	1,20	1,20
375	1,5	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	3,00	1,50	1,50
500	2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	4,00	2,00	2,00
625	2,5	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	5,00	2,50	2,50
800	3,2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	6,40	3,20	3,20

- n<sub>SiO</sub> es el número máximo de unidades SiO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre los valores de n<sub>1,SiO(TiO)</sub> y n<sub>1,SiO(ZrO)</sub> de la Configuración 1 y los valores de n<sub>2,SiO(TiO)</sub> y n<sub>2,SiO(ZrO)</sub> de la Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de las unidades MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub> = n<sub>MO</sub>×C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>M-OH</sub> = n<sub>MO</sub>×C. C<sub>silano</sub> = (n<sub>SiO</sub>+1)×C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

**Tabla 13:** Evaluación del acoplamiento covalente mediado por óxido metálico tetravalente (MO<sub>4</sub>) con la unión covalente de compuestos de aminoalquilsilano y grupos MO<sub>4</sub>. Véase también la Figura 7, opción de acoplamiento H.

Densidad variable de grupos silanol sobre la superficie de la sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,SiO</sub> (TiO)	n <sub>2,SiO</sub> (TiO)	n <sub>1,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>2,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>Silano</sub>	C <sub>silano</sub> (mmol/g)	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
500	0,66	125,02	4,80	4,01	4,74	3,94	4	2,64	0,66	0,66
500	1,50	55,34	2,64	2,14	2,58	2,07	2	3,00	1,50	1,50
500	2,00	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	2,00	2,00	2,00
500	2,50	33,21	1,67	1,30	1,61	1,23	1	2,50	2,50	2,50
500	3,20	25,94	1,28	0,96	1,22	0,90	1	3,2	3,20	3,20

10

(continuación)

Densidad constante de grupos silanol sobre la superficie de la sílice										
S (m <sup>2</sup> /g)	C (mmol/g)	s (Å <sup>2</sup> /OH)	n <sub>1,SiO</sub> (TiO)	n <sub>2,SiO</sub> (TiO)	n <sub>1,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>2,SiO</sub> (ZrO)	n <sub>SiO</sub>	C <sub>silano</sub> (mmol/g)	C <sub>MO</sub> (mmol/g)	C <sub>M-OH</sub> (mmol/g)
300	1,2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	1,2	2,40	4,80
375	1,5	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	1,5	3,00	6,00
500	2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	2	4,00	8,00
625	2,5	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	2,5	5,00	10,00
800	3,2	41,51	2,06	1,64	2,00	1,57	1	3,2	6,40	12,80

- n<sub>SiO</sub> es el número máximo de unidades SiO<sub>4</sub> tetraédricas acomodadas después del equilibrio entre los valores de n<sub>1,SiO(TiO)</sub> y n<sub>1,SiO(ZrO)</sub> de la Configuración 1 y los valores de n<sub>2,SiO(TiO)</sub> y n<sub>2,SiO(ZrO)</sub> de la Configuración 2.
- C<sub>MO</sub> es la capacidad de carga máxima de la unidad de MO<sub>4</sub>. Esta cantidad se calcula como C<sub>MO</sub> = n<sub>MO</sub> × C.
- C<sub>OH</sub> es la capacidad de carga máxima de los grupos hidroxilo disponibles para la adsorción covalente de iones MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Esta cantidad se calcula como C<sub>M-OH</sub> = (n<sub>MO</sub> × 2 × C). C<sub>silano</sub> = n<sub>Silano</sub> × C.
- M es uno de los metales tetravalentes, Ti o Zr.

5 Basándose en los resultados que se muestran en las Tablas 7 a 13, los valores de la densidad de grupos silanol de s = 55,34 (Å<sup>2</sup>/OH) a s = 33,21 (Å<sup>2</sup>/OH) son adecuados para un recubrimiento covalente eficaz de los grupos  
 10 funcionales con sílice. El valor preferible de 41,51 (Å<sup>2</sup>/OH) se usa para la síntesis de los adsorbentes. Como se muestra en las Tablas 7 a 13, el área superficial S de la sílice (cuando se investiga a una densidad de silanol constante) tiene un fuerte efecto sobre la capacidad de adsorción o la carga de grupo funcional de los adsorbentes sinterizados. Los adsorbentes de sílice con un área superficial de 600 a 1000 m<sup>2</sup>/g, con una capacidad de intercambio iónico C > 2 mmol/g y una densidad de silanol s > 41,51 (Å<sup>2</sup>/OH), son parámetros optimizados para el  
 15 acoplamiento covalente de los aminoalquilsilanos e hidróxidos metálicos tetravalentes con la superficie de la sílice,

Los adsorbentes sinterizados usando un sustrato de sílice que tiene una densidad de silanol constante (41,51 Å<sup>2</sup>/OH) y áreas superficiales variables S se enumeran en las partes inferiores de las Tablas 7 a 10. Como se muestra, la combinación de un sustrato de sílice de área superficial específica grande y un procedimiento de  
 20 acoplamiento covalente basado en mediador elegido adecuadamente produce un material adsorbente de alto rendimiento.

*Rendimiento de separación, concentración y purificación*

20 Los siguientes ejemplos describen el rendimiento experimental de los materiales adsorbentes sinterizados anteriormente en las mezclas de separación, concentración y purificación que comprenden especies contaminantes aniónicas de fórmula [Z<sup>1</sup>O<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y al menos una especie objetivo de fórmula [Z<sup>2</sup>O<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, en la que Z<sup>1</sup> = Mo o W y Z<sup>2</sup> = Tc o Re. Las Figuras 8(a) y (b) ilustran las funcionalidades de separación y purificación de los materiales adsorbentes de la presente invención, en los que las especies contaminantes aniónicas se unen irreversiblemente a la superficie del material adsorbente (es decir, R1 en la Figura 8 (a) y (b)) y las especies objetivo (R2O<sub>4</sub><sup>-</sup> en la Figura 8 (a) y (b))  
 25 pasan a través del adsorbente sin interacción para su recogida en el eluyente. La Figura 9 ilustra las funcionalidades de separación, concentración y purificación de los materiales adsorbentes de la presente invención, en los que las especies contaminantes aniónicas se unen irreversiblemente a la superficie del material adsorbente (es decir, R1 en la Figura 9) y las especies objetivo (R2O<sub>4</sub><sup>-</sup> en la Figura 9) se unen reversiblemente al grupo aminoalquilo cargado a  
 30 través de una interacción iónica, antes de proporcionar una nueva solución de elución para liberar la especie objetivo para la recuperación en el eluyente

**Ejemplo 4: Capacidad de adsorción comparativa**

35 La capacidad de adsorción de molibdeno y wolframio de materiales adsorbentes seleccionados de acuerdo con la presente invención se muestran en la Tabla 14 en comparación con la capacidad de adsorción de materiales no de la invención seleccionados PZC (compuesto de circonio polimérico), circonia nanocristalina, alúmina sulfatada/circonia sulfatada con alúmina y alúmina. Los adsorbentes multifuncionales seleccionados en la Tabla 14 son sílice funcionalizada con ZrO<sub>4</sub>. El gel de sílice utilizado en la síntesis de los materiales adsorbentes tenía una  
 40 densidad de grupos silanol de 40,21 Å<sup>2</sup>/OH y un área específica de 308-958 m<sup>2</sup>/g de sílice. El procedimiento de síntesis utilizado como se ha descrito anteriormente para el Procedimiento 3: Acoplamiento covalente auto-mediado (S-MCC) usando etóxido de circonio como mediador. El contenido de metal Zr de los adsorbentes analizados mediante ICP-EOS es de 378,6 a 565 mg de Zr/g de material adsorbente.

45 **Tabla 14:** Capacidad de adsorción/carga de Mo y W de los materiales adsorbentes de la invención sinterizados usando los sustratos de sílice de superficie específica 300-1000 m<sup>2</sup>/g en comparación con los materiales no de la invención PZC, circonia nanocristalina, alúmina sulfatada/circonia sulfatada con alúmina y alúmina.

Adsorbente	Capacidad de adsorción de Mo del adsorbente mg de Mo/g de adsorbente	Capacidad de carga de Mo de la columna de adsorbente, mg de Mo/g de columna	Capacidad de adsorción de W del adsorbente, mg de W/g de adsorbente	Capacidad de adsorción de W de la columna de adsorbente, mg de W/g de columna
Materiales adsorbentes multifuncionales de la presente invención	456,1-692,0	313,2-445,6	874,0-1366,1	446,4-643,6
PZC	290,0	224,8	500,0	333,0
Circonia nanocristalina	250,0	200,0	312,0	327,8
Alúmina sulfatada/circonia sulfatada con alúmina	230	187	445	308
Alúmina	10	9,9	20	19,6

La capacidad de adsorción para Mo y W calculada basándose en los datos de la Tabla 11 se proporciona en la Figura 14 como función del área superficial específica de la concentración de sílice y del grupo silanol. La capacidad de intercambio aniónico calculada para los mismos materiales adsorbentes se proporciona en la Figura 15 en función del área superficial específica de la sílice y la concentración del grupo silanol.

#### **Ejemplo 5: Uso de materiales adsorbentes en una columna de generador**

Los materiales adsorbentes como se describen en la sección titulada 'Generador' pueden usarse como se describe a continuación.

En primer lugar, la columna de generador se rellena con el material adsorbente. Una columna típica puede contener entre aproximadamente 2 g y aproximadamente 4 g del adsorbente. Antes de cargar con la solución de  $^{99}\text{Mo}$   $^{188}\text{W}$ , la columna de generador se lava con aproximadamente 30 ml de agua. La solución de  $^{99}\text{Mo}$  y  $^{188}\text{W}$  de pH 5,0-6,0 puede producirse a partir de objetivos de  $^{99}\text{Mo}$  o  $^{188}\text{W}$  de baja actividad específica, respectivamente, en un reactor nuclear o en una instalación de aceleración de partículas. En este ejemplo, la concentración de Mo es de aproximadamente 100-110 mg de Mo/ml y tiene una actividad específica de  $> 1,5$  Ci/g de Mo. La capacidad de adsorción de Mo del adsorbente de sílice funcionalizada con hidróxido metálico tetravalente utilizado en este ejemplo es de aproximadamente 675 mg de Mo/g. Después, la solución que comprende  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  y/o  $[\text{WO}_4]^{2-}$  se pone en contacto con la columna. En este ejemplo, el volumen de solución de  $^{99}\text{Mo}$  aplicado a la columna de adsorbente es de aproximadamente 65 ml. La actividad de  $^{99}\text{Mo}$  cargado en la columna de adsorbente es de aproximadamente 3 Ci. La solución madre de  $^{99}\text{Mo}$  se carga en una columna de adsorbente usando una bomba peristáltica, con un caudal de 1-2 ml/minuto. Después de la carga, la columna se lava con 30 ml de solución salina al 0,9 %.

Como se describe en la sección titulada "Procedimientos de purificación y/o concentración", el  $^{99}\text{Mo}$  y/o el  $^{188}\text{W}$  pueden después desintegrarse y producir iones  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  y/o  $^{188}\text{ReO}_4^-$ , respectivamente, que después pueden eluirse de la columna de adsorbente con entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5 ml de solución salina. Si se usan más de 4 g del material adsorbente en la columna de generador, el volumen de la solución salina utilizada para la elución puede aumentarse proporcionalmente a más de 5 ml. El eluato salino resultante puede contener el  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{188}\text{Re}$  como iones pertecnato o perrenato, con sodio como catión de contraequilibrio.

Un aparato (generador) adecuado para separar y purificar las especies objetivo  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  se muestra en las Figuras 10 y 11. El generador de  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  y  $^{188}\text{Re}/^{188}\text{W}$  puede comprender una columna de generador cargada con aproximadamente 10 g de un material adsorbente funcionalizado con hidróxido metálico tetravalente. La columna de generador, que puede estar hecho de vidrio o de material termoplástico (por ejemplo, polieteretercetona (PEEK), polipropileno, polietileno, acetato de celulosa, etc.) y puede comprender cuarzo sinterizado frito o discos de filtro de polipropileno fritos en sus dos extremos, puede llenarse con adsorbente seco. Los discos de filtro fritos pueden tener una porosidad de 20  $\mu\text{m}$ . Los extremos pueden estar cerrados por septos de plástico de polipropileno junto con juntas de neopreno y caucho de silicona. Después, la columna puede taparse con tapas con abrazaderas de aluminio. Después, la columna de generador puede alojarse en un contenedor de plomo de protección contra la radiación, que puede comprender un puerto tanto de salida como de entrada para el tubo. Después, puede acoplarse un sistema de suministro de eluyente que comprende un recipiente de eluyente a la entrada de la columna de generador para suministrar un eluyente a la columna de adsorbente.

El caudal de eluyente a través de las columnas puede controlarse dentro de un intervalo de aproximadamente

1,0 ml/minuto a 5 ml/minuto. Debido a la unión irreversible de los iones de molibdato y tungstato en el adsorbente de sílice funcionalizada con hidróxido metálico tetravalente, la afinidad del adsorbente en la columna de generador por la especie parental  $^{99}\text{Mo}$  o  $^{188}\text{W}$  puede ser alta y, por tanto, pueden eluirse cantidades insignificantes de especie parental del adsorbente. Sin embargo, como la afinidad del adsorbente en las columnas de generador y de purificación para las especies de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  puede ser relativamente menor, estas especies pueden eluirse fácilmente, dando como resultado un eluato que comprende una solución de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  sustancialmente libre de iones contaminantes. La concentración de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  del eluato en este ejemplo es de aproximadamente 1,0 Ci de  $^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{ml}$ . El rendimiento de recuperación del núcleo hijo  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  es superior al 95 %.

#### 10 **Ejemplo 6: Uso de materiales adsorbentes en una columna de purificación y/o concentración**

Pueden usarse adicionalmente o como alternativa materiales adsorbentes como se describen en las secciones tituladas "Purificación por "captura sin liberación", "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)" o "Purificación y concentración por "captura y liberación" (II)" como se describe a continuación.

15 La columna de generador en el Ejemplo 4 puede usarse junto con una columna de purificación y/o concentración como se describe a continuación. El sistema combinado de columna de generador/purificación puede denominarse un 'sistema generador integrado'. Como alternativa, la columna de purificación y/o concentración puede usarse en combinación con una columna de generador existente o una columna de generador que no comprende ningún material adsorbente de la invención.

25 El procedimiento de purificación ilustrado en la Figura 11 puede ser el 'sistema generador integrado' utilizado para la purificación de eluatos  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  y/o  $^{188}\text{Re}$  producidos a partir de generadores de  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  y/o  $^{188}\text{Re}/^{188}\text{W}$  cuando se eluyen con solución salina normal. La columna de purificación puede comprender aproximadamente 1,0 g de un material adsorbente como se describe en la sección titulada "Purificación por "captura sin liberación"". Adicionalmente, el procedimiento puede comprender una bomba peristáltica para bombear líquidos a través de las columnas de generador y de purificación y/o de concentración. La bomba puede instalarse por separado o puede compartirse con una bomba ubicada en un módulo de purificación. La bomba puede ubicarse corriente abajo de la columna de generador o de la columna de purificación y/o concentración para provocar que los líquidos pasen a través de dichas columnas a modo de succión de la bomba. Las válvulas de entrada y salida pueden acoplarse a la columna de generador. Puede proporcionarse un controlador u ordenador para controlar el funcionamiento del generador. Puede, por ejemplo, ser capaz de operar las válvulas y la bomba. En el procedimiento de la Figura 11, puede usarse una solución de NaCl al 0,9 % para eluir  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  cuando sea necesario, y las válvulas pueden abrirse y la bomba puede encenderse. Esto puede provocar que el eluyente de 10 ml de volumen fluya desde el sistema de suministro de eluyente a través de la columna de generador por medio de la columna de purificación y/o concentración para eluir y purificar el  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$  antes de la recogida.

40 Para evitar cualquier efecto de deterioro en la columna de purificación y/o concentración, que puede ser provocado por productos de radiólisis del eluyente y/o penetración de iones contaminantes, la columna de purificación y/o concentración puede limpiarse después de cada elución realizada. En este ejemplo, el procedimiento de limpieza se realiza lavando en primer lugar con 3 ml de NaOH 0,5 M y después lavando con 5 ml de agua. El efluente de limpieza se recoge en un contenedor de desechos. Mediante la regeneración de la columna de esta manera, aumenta la vida útil de la columna de purificación. Esta característica también representa un beneficio significativo de las columnas de purificación y/o concentración que usan materiales adsorbentes como se describe en el presente documento a lo largo de vidas útiles más cortas de las columnas de adsorbente disponibles actualmente.

50 La columna de purificación y/o concentración puede comprender como alternativa un material adsorbente como se describe en la sección titulada "Purificación y concentración por "captura y liberación" (I)". A continuación se describe un procedimiento que usa dicha columna con referencia a la Figura 12 y el rendimiento de este sistema se muestra en la Figura 20(c).

55 El sistema generador integrado puede comprender la preparación de la columna de generador, la configuración del aparato y la carga de la solución madre como se describe en el Ejemplo 4; sin embargo, en este ejemplo, la columna de generador cargada con  $^{99}\text{Mo}$  se lava con 30 ml de solución de ácido acético 0,5 M/NaCl al 0,05 % (p/v) o con 50 ml de solución de NaCl al <0,05 % (p/v) antes del acoplamiento con la columna de purificación y/o concentración como se indica a continuación: se cargan 10 g de un adsorbente de sílice funcionalizada con hidróxido metálico tetravalente en la columna de generador. El adsorbente en la columna de generador está completamente cargado con especies parentales  $^{99}\text{Mo}$  o  $^{188}\text{W}$  de actividad 4-7 Ci. Se usa una mezcla de ácido acético 0,5 M/solución de NaCl al 0,05 % (p/v) o una solución de NaCl al <0,05 % (p/v) como eluyente para elución de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o  $^{188}\text{Re}$ , respectivamente. Cuando se requiere una solución de núcleo hijo, las válvulas se abren y se enciende la bomba. Esto provoca que fluyan 20-30 ml de eluyente desde el sistema de circulación de eluyente a través de la columna de generador, opcionalmente a través de la columna de purificación y/o concentración y de vuelta al depósito de eluyente. El caudal de eluyente a través de las columnas se controla dentro de un intervalo de aproximadamente 65 1,0 ml/minuto a 5 ml/minuto.

La columna de purificación y/o concentración puede ser más pequeña que la columna de generador y puede rellenarse adicionalmente o como alternativa con un material adsorbente de acuerdo con la invención. Una columna de purificación y/o concentración típica puede contener entre aproximadamente 0,1 g y aproximadamente 0,3 g del material adsorbente. El eluato  $^{99m}\text{Tc}/^{188}\text{Re}$  que contiene  $^{99m}\text{Tc}/^{188}\text{Re}$  como iones pertecnato o perrenato y el contaminante  $^{99}\text{Mo}/^{188}\text{W}$  eluido de la columna de generador puede hacerse pasar, en línea, a través de la columna de purificación.

Cuando el eluato generador se hace pasar a través de una columna de purificación y/o concentración que comprende 0,1-0,3 g del adsorbente funcionalizado con aminoalquilsilano e hidróxido metálico tetravalente, los iones contaminantes pueden unirse irreversiblemente al adsorbente y los iones objetivo pueden unirse reversiblemente al adsorbente. Después, un pequeño volumen (aproximadamente 1,5 ml) de la solución salina normal (solución de elución) puede ponerse en contacto con el material adsorbente para liberar más del 90 % de los iones  $^{99m}\text{TcO}_4^-$  y/o  $^{188}\text{ReO}_4^-$  de la columna de purificación y/o concentración. La concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  del eluato en este ejemplo es de aproximadamente 4-7 Ci de  $^{99m}\text{Tc}/\text{ml}$ . El factor de concentración de este procedimiento de concentración es de aproximadamente 20. Para retirar los contaminantes unidos irreversiblemente del adsorbente, se realiza un procedimiento de limpieza lavando en primer lugar con 3 ml de NaOH 0,5 M y después con 5 ml de agua. El efluente de limpieza se recoge en un contenedor de desechos. El eluyente acuoso no salino (solución de acetato) puede reciclarse para una elución adicional de  $^{99m}\text{Tc}$  y  $^{188}\text{Re}$  de los generadores. Un diseño óptimo de dispositivo auto-prottegido se basa en un nuevo adsorbente que retiene selectivamente  $^{99m}\text{Tc}$  de > 20 ml de eluato de  $^{99m}\text{Tc}$  del generador. Después, el  $^{99m}\text{Tc}$  inyectable se eluye del adsorbente con 1,0 ml de solución salina en un vial evacuado a través de un filtro millipore. El eluato de  $^{99m}\text{Tc}$  se concentró aproximadamente 20 veces con un rendimiento de recuperación de  $^{99m}\text{Tc}$  de > 90 % usando este dispositivo. La Figura 17 muestra perfiles de elución de  $^{99m}\text{Tc}$  para: a, el eluato de la columna de generador de  $^{99m}\text{Tc}$  (sin acoplamiento con la columna de concentración) de adsorbentes funcionalizados con  $\text{MO}_4$  de la invención; y b, el eluato concentrado eluido de la columna de concentración (acoplada con la columna de generador) de adsorbentes funcionalizados con R" de la invención. La impureza de  $^{99}\text{Mo}$  en el eluato de  $^{99m}\text{Tc}$  se eliminó por completo. La Figura 18 muestra la medición espectrométrica de rayos gamma de eluatos de  $^{99m}\text{Tc}$  antes y después de la purificación/concentración: a, el eluato de la columna de generador de  $^{99m}\text{Tc}$  que contiene adsorbentes funcionalizados con  $\text{MO}_4$  de la invención *antes* de realizar un procedimiento posterior de concentración/purificación de  $^{99m}\text{Tc}$ ; y b, el eluato concentrado/purificado *después* de usar una columna de concentración/purificación que contiene  $\text{MO}_4^-$  y adsorbentes funcionalizados con R" de la invención.

El uso de adsorbentes multifuncionales de la presente invención en procedimientos de concentración ofrece beneficios económicos para los usuarios de generadores, ya que la calidad/actividad específica (AE) de la solución de  $^{99m}\text{Tc}$  eluida en preparaciones radiofarmacéuticas mejora, la dosis de radiación residual de  $^{99}\text{Tc}$  para pacientes es reducida y los costes de las exploraciones para los pacientes disminuyen. El  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  también se utiliza de manera más eficaz. En general, el eluato de  $^{99m}\text{Tc}$  producido a partir de generadores se eluye en volúmenes fijos y la concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  del eluato disminuye con la vida útil del generador debido a la desintegración radiactiva de los núclidos de  $^{99}\text{Mo}$  parentales. Además, el  $^{99m}\text{Tc}$  también se desintegra a  $^{99}\text{Tc}$ . Este procedimiento no solo reduce el rendimiento de producción de  $^{99m}\text{Tc}$  o la utilización eficaz de la actividad de  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  (es decir, se pierde una gran cantidad de actividad de  $^{99m}\text{Tc}$  y el generador no se explota económicamente), sino que también provoca que la actividad específica (AE) de  $^{99m}\text{Tc}$  (AE se define como (número de átomos de  $^{99m}\text{Tc})/(\text{número de átomos de }^{99m}\text{Tc} + ^{99}\text{Tc})$ ) disminuya continuamente como se muestra en la Figura 16(a). Esto significa que las eluciones del generador en un tiempo de acumulación más corto del núclido hijo (especie objetivo) proporcionarán un rendimiento de producción de  $^{99m}\text{Tc}$  acumulativo mayor (el rendimiento acumulativo es la suma de todos los rendimientos conseguidos en cada elución temprana realizada antes del tiempo de acumulación máximo) y una AE mayor (es decir, una solución de  $^{99m}\text{Tc}$  de mejor calidad). Sin embargo, cada elución temprana de  $^{99m}\text{Tc}$  en un tiempo de acumulación más corto dará como resultado un rendimiento de producción de  $^{99m}\text{Tc}$  menor como se muestra en la Figura 16(a) y, por tanto, un eluato de menor concentración de  $^{99m}\text{Tc}$ .

Los adsorbentes multifuncionales de la presente invención son capaces de aumentar el rendimiento de producción de  $^{99m}\text{Tc}$  en procedimientos de concentración de radioisótopos en combinación con un régimen de elución 'temprano'. En dicho régimen de elución 'temprano', se realizan varias eluciones consecutivas en cualquier momento antes del punto temporal ( $t_{\text{Máx}}$ ) de acumulación máxima de  $^{99m}\text{Tc}$  en el generador como se describe en la Figura 16(a). La suma de todas las cantidades de actividad de  $^{99m}\text{Tc}$  obtenidas en eluciones consecutivas (Ecuación 11):

$$\sum_{i=1}^{i=n} A_{\text{Tc-}^{99m}}(E_i)$$

...Ecuación 11

en la que  $E_i$  está indexado para la  $i^{\text{ésima}}$  elución, será mucho más alta que la actividad de  $^{99m}\text{Tc}$  obtenida en una elución única utilizada actualmente realizada en el momento de la acumulación máxima de  $^{99m}\text{Tc}$  ( $A_{\text{Tc-}^{99m}}(\text{Máx})$ ). La relación de rendimiento de  $^{99m}\text{Tc}$  experimental (marcas cuadradas) y teórico calculado (línea discontinua) (Ecuación 12) que se muestra en la Figura 16(b) confirma la utilidad de los adsorbentes multifuncionales de la presente invención en los procedimientos de concentración.

$$R_y = \sum_{i=1}^{i=n} A_{Tc-99m}(E_i) / A_{Tc-99m}(Máx)$$

...Ecuación 12

5 Como se muestra en la Figura 16(b), este régimen de elución temprana puede aumentar tanto el rendimiento de producción de <sup>99m</sup>Tc (evaluado usando la relación de rendimiento de <sup>99m</sup>Tc, R<sub>y</sub>) como la actividad específica del eluato de <sup>99m</sup>Tc por un factor de >2 para eluciones realizadas a <6 horas de tiempo de acumulación en comparación con los de una solución de <sup>99m</sup>Tc obtenida en una elución única utilizada actualmente realizada en el momento de la acumulación máxima de <sup>99m</sup>Tc.

10 La Ecuación 13 evalúa la actividad específica de <sup>99m</sup>Tc incluido en vehículo en el eluato de <sup>99m</sup>Tc del sistema generador eluido con un régimen de elución temprana:

$$AE_{Tc-99m} = \frac{A_{Tc-99m}}{N_{Tc}} = \frac{\lambda_{Tc-99m} \cdot b \cdot (e^{-\lambda_{Mo} t} - e^{-\lambda_{Tc-99m} t})}{0,6144 \times 10^{-7} \times (\frac{\lambda_{Tc-99m}}{\lambda_{Mo}} - 1) \times (1 - e^{-\lambda_{Mo} t})} \quad (Ci / \mu mol)$$

...Ecuación 13

15 Como también se muestra en la Figura 16a, los valores de AE aumentan en un factor de >2 para las eluciones realizadas a <6 horas de tiempo de acumulación en comparación con los de una solución de <sup>99m</sup>Tc obtenida en una elución única utilizada actualmente realizada en el momento de la acumulación máxima de <sup>99m</sup>Tc.

El procedimiento de concentración descrito anteriormente también beneficia a otros generadores de radionúclidos.

20 Por ejemplo, los adsorbentes multifuncionales de la presente invención pueden usarse en sistemas generadores incluyendo <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo, <sup>188</sup>Re/<sup>188</sup>W, <sup>44</sup>Sc/<sup>44</sup>Ti, <sup>68</sup>Ga/<sup>68</sup>Ge, <sup>89m</sup>Y/<sup>89</sup>Zr, <sup>110m</sup>In/<sup>110</sup>Sn, <sup>113m</sup>In/<sup>113</sup>Sn y <sup>172</sup>Lu/<sup>172</sup>Hf.

A continuación se detalla un procedimiento general para evaluar la eficacia de un régimen de elución temprana en el formato de una ecuación matemática para el cálculo de R<sub>y</sub>, que se deriva para el cálculo de los valores de R<sub>y</sub> para diferentes sistemas generadores de radionúclidos. En esta fórmula, la relación de rendimiento de núclidos hijos (R<sub>y</sub>) se define como un cociente del total de rendimientos de elución de núclidos hijos eluidos en todas las eluciones 'tempranas' dividido por la actividad máxima de núclidos hijos o rendimiento de elución (A<sub>d(Máx)</sub>) que se eluiría del generador en el tiempo de acumulación máxima t<sub>Máx</sub> (Ecuación 14):

$$\left( \sum_{i=1}^{i=n} A_d(E_i) / A_d(Máx) \right) \left( \sum_{i=1}^{i=n} A_d(E_i) \right)$$

30 ...Ecuación 14

en la que E<sub>i</sub> se indexa para la i<sup>ésima</sup> elución. El tiempo de acumulación (t<sub>b</sub>) para cada elución 'temprana' es t<sub>b</sub> = (iMáx/i), en la que i es el número (entero) de las eluciones 'tempranas'. A partir de la ecuación de radioactividad (A<sub>d</sub>) del núclido hijo en el generador (Ecuación 15):

$$A_d = \lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left( \frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times (e^{-\lambda_p t} - e^{-\lambda_d t})$$

...Ecuación 15

y del tiempo máximo de acumulación t<sub>Máx</sub> durante el cual la actividad máxima del núclido hijo acumulado en el generador de radionúclidos está disponible (Ecuación 16):

$$t_{Máx} = [\ln(\lambda_d / \lambda_p)] / (\lambda_d - \lambda_p)$$

...Ecuación 16

la ecuación para la evaluación del valor de R<sub>y</sub> se deriva insertando los valores de tiempo pertinentes (t<sub>b</sub> y t<sub>Máx</sub>) en la ecuación de A<sub>d</sub> (Ecuación 17):

$$R_y = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} A_d(E_i)}{A_d(Máx)} = \frac{\lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left( \frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times \sum_{i=0}^{i=i-1} [e^{-\lambda_p \times t_b} \times (e^{-\lambda_p t_b} - e^{-\lambda_d t_b})]}{\lambda_d \times N_{0,p} \times b \times \left( \frac{\lambda_p}{\lambda_d - \lambda_p} \right) \times (e^{-\lambda_p t_{Máx}} - e^{-\lambda_d t_{Máx}})}$$

...Ecuación 17

$$R_y = \frac{\sum_{x=0}^{x=i-1} [e^{-\lambda_p x t_0} \times (e^{-\lambda_p t_0} - e^{-\lambda_d t_0})]}{(e^{-\lambda_p t_{total}} - e^{-\lambda_d t_{total}})}$$

5 en la que, A es la radiactividad; b es el factor de desintegración de la rama de núcleo hijo; λ es la constante de desintegración; los subíndices p y d describen el núcleo parental e hijo, respectivamente; x es el número de la elución realizada antes de comenzar un procedimiento de acumulación de núclidos hijos para cada elución consecutiva. En este punto temporal de inicio, se supone que no quedan átomos de núclidos hijos residuales en el generador de una elución anterior (es decir, se supone un rendimiento de elución de núclidos hijos del 100 % para la elución anterior). El resultado del cálculo teórico (en comparación con el experimental) que se muestra en la Figura 16b es un ejemplo del uso de la ecuación de R<sub>y</sub> general mencionada anteriormente en la evaluación de la eficacia de un régimen de elución 'temprana' en el caso de un sistema generador de <sup>99m</sup>Tc/<sup>99</sup>Mo.

**Ejemplo 7: Rendimiento de los materiales adsorbentes en procedimientos de "captura sin liberación" y "captura y liberación"**

15 La Tabla 15 muestra el rendimiento de los adsorbentes utilizados en los generadores de radioisótopos como columna de generador y/o columna de purificación/concentración y en los procedimientos de "captura y liberación"/"captura sin liberación".

20 Las columnas SG-1 y SG-2 se cargaron totalmente con iones [<sup>99</sup>MoO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> de radioactividad específica baja producidos a partir de la reacción <sup>98</sup>Mo(n, γ)<sup>99</sup>Mo, y se aplicó una capacidad de adsorción de molibdeno de >315,0 mg de Mo/g de columna. La columna de alúmina (ejemplo comparativo) se cargó con iones [<sup>99</sup>MoO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> de radioactividad específica alta producidos a partir de la fisión de <sup>235</sup>U y se aplicó una capacidad de adsorción de molibdeno de <0,5 mg de Mo/g de columna.

25 **Tabla 15:** Rendimiento de los materiales adsorbentes utilizados en generadores de radioisótopos como columna de generador y/o columna de purificación/concentración.

Proceso de adsorción/desorción química con el adsorbente		"Captura sin liberación"					
		Para la columna de generador y la columna de purificación (Véase la Fig. 10)			Para la columna de purificación (con procedimiento de recuperación de columna de purificación; Véase la Fig. 11)		
Aplicación de adsorbentes que se describen en la presente invención		Pureza nuclidica de la solución final, %		Fc	Pureza nuclidica de la solución final, %		Fc
		WP	P		WP	P	
SYS-1	SG-1	98,54	-	1,0	98,47	-	1,0
	SP-1	-	>99,903	0,9	-	>99,901	0,9
SYS-2	SG-2	99,53	-	1,0	99,45	-	1,0
	SP-2	-	>99,954	0,8	-	>99,945	0,8

**Tabla 15 continuación**

30

Proceso de adsorción/desorción química con el adsorbente		"Captura y liberación"					
		Tanto para la columna de generador como para la columna de purificación/concentración (PC) (Véase la Fig. 12)			Para la columna de purificación/concentración (Véase la Fig. 13)		
Aplicación de adsorbentes que se describen en la presente invención		Pureza nuclidica de la solución final, %		Fc	Pureza nuclidica de la solución final, %		Fc
		WPC	PC		WPC	PC	
SYS-3	SG-2	99,5	-	1,0	99,5	-	1,0
	SPC-1	-	>99,91	> 15	-	>99,91	>20

(continuación)

Proceso de adsorción/desorción química con el adsorbente		"Captura y liberación"					
Aplicación de adsorbentes que se describen en la presente invención		Tanto para la columna de generador como para la columna de purificación/concentración (PC) (Véase la Fig. 12)			Para la columna de purificación/concentración (Véase la Fig. 13)		
SYS-4	SG-2	99,5	-	1,0	99,5	-	1,0
	SPC-2	-	>99,96	>15	-	>99,96	>20
SYS-5	SG-2	99,5	-	1,0	99,5	-	1,0
	SPC-3	-	>99,92	>15	-	>99,92	>15
SYS-6	SG-2	99,5	-	1,0	99,5	-	1,0
	SPC-4	-	>99,96	>15	-	>99,96	>15
SYS-7	Alúmina*	-	-	-	99,9	-	1,0
	SPC-1	-	-	-	-	>99,91	>15
SYS-8	Alúmina*	-	-	-	99,9	-	1,0
	SPC-2	-	-	-	-	>99,96	>15
SYS-9	Alúmina*	-	-	-	99,9	-	1,0
	SPC-3	-	-	-	-	>99,92	>10
SYS-10	Alúmina*	-	-	-	99,9	-	1,0
	SPC-4	-	-	-	-	>99,96	>10
*Ejemplo comparativo							

5 **Leyenda para Tabla 15:** **SYS:** Sistema generador integrado (columna de generador de radioisótopos combinada con columna de purificación/concentración); **WP:** Sin columna de purificación; **P:** Con columna de purificación; **WPC:** Sin columna de purificación/concentración; **PC:** Con columna de purificación/concentración; **Fc:** Factor de concentración de eluato (definido como la concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  obtenida experimentalmente en el eluato concentrado final dividido por la concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  obtenida experimentalmente en el eluato eluido de la columna de generador antes de pasar a través de la columna de purificación/concentración); **SG-1:** Columna de generador SiTiO-Mo-99 (adsorbente de sílice funcionalizada con TiOH cargado con radionúclido  $^{99}\text{Mo}$ ); **SG-2:** Columna de generador SiZrTiO-Mo-99 (adsorbente de sílice funcionalizada con ZrTiOH cargado con radionúclido  $^{99}\text{Mo}$ ); **SP-1:** Columna de purificación de adsorbente de sílice funcionalizada con TiOH; **SP-2:** Columna de purificación de adsorbente de sílice funcionalizada con ZrTiOH; **SPC-1:** Columna de purificación/concentración de Si-DEAP (Adsorbente de sílice funcionalizada con dietilaminopropilo); **SPC-2:** Columna de purificación/concentración de Si-DEAPTi (Adsorbente de sílice funcionalizada con dietilaminopropil TiOH); **SPC-3:** Columna de purificación/concentración de Si-DEAM (Adsorbente de sílice funcionalizada con dietilaminometilo); **SPC-4:** Columna de purificación/concentración de Si-DEAMTi (Adsorbente de sílice funcionalizada con dietilaminometilo/TiOH).

#### 15 Análisis

20 Como se muestra en la Tabla 15, los materiales adsorbentes de la presente invención son ventajosos tanto en la producción de generador como en los procedimientos de purificación-concentración. En el procedimiento de "captura sin liberación", los materiales adsorbentes de la presente invención alcanzan purezas de  $^{99m}\text{Tc}$  eluido de >98,45 % cuando se usan en un generador de radioisótopos y purezas de  $^{99m}\text{Tc}$  eluido de >99,901 % cuando se usan en una columna de purificación. Adicionalmente, los factores de concentración de eluato (Fc) de  $^{99m}\text{Tc}$  en el eluato después de la purificación con materiales adsorbentes de acuerdo con la presente invención son de al menos >0,8. En el procedimiento de "captura y liberación", los materiales adsorbentes de la presente invención alcanzan purezas de  $^{99m}\text{Tc}$  eluido del 99,5 % cuando se usan en un generador de radioisótopos y purezas de  $^{99m}\text{Tc}$  eluido del >99,91 % cuando se usan en columnas de purificación/concentración. Adicionalmente, los factores de concentración de eluato (Fc) de  $^{99m}\text{Tc}$  en el eluato después de la purificación/concentración con materiales adsorbentes de acuerdo con la presente invención son de al menos >10.

#### 35 **Ejemplo 8: Rendimiento de elución de materiales adsorbentes en procedimientos de concentración ("captura y liberación")**

La Figura 19 muestra que los adsorbentes A y B de la presente invención y los adsorbentes comparativos C y D, que están todos funcionalizados con grupos aminoalquilo, tienen valores de Kd grandes (es decir, capacidad de adsorción alta) para iones  $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$  en soluciones de NaCl cuando la concentración de NaCl es baja (NaCl al

<0,01 %) y tienen valores de Kd más pequeños (o menor capacidad de adsorción) a concentraciones más altas (NaCl del 0,01 % al >0,9 %). Esto demuestra que pueden realizarse procedimientos de concentración de  $^{99m}\text{Tc}$  capturando/adsorbiendo primero  $^{99m}\text{Tc}$  en estos adsorbentes desde un volumen mayor de solución de  $^{99m}\text{Tc}$  en agua (o en una solución de NaCl diluida, por ejemplo, NaCl al <0,01 %, como se muestra en la Figura 20(a)) y después liberando  $^{99m}\text{Tc}$  del adsorbente con un volumen mucho más pequeño de solución de NaCl fisiológica (por ejemplo, al 0,9 %) para recibir una solución de  $^{99m}\text{Tc}$  con una concentración de radioactividad de  $^{99m}\text{Tc}$  relativamente mayor (como se muestra en la Figura 20(b)).

La Figura 19 también muestra que, en comparación con un Adsorbente Comparativo C, los Adsorbentes A y B de la presente invención tienen valores de Kd mayores para iones  $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4^-]$  en soluciones de NaCl de concentración baja (NaCl al <0,01 %) y valores de Kd aproximadamente iguales a los del Adsorbente Comparativo C al valor de concentración fisiológica útil (NaCl al 0,9 %). Este hecho hace que el Adsorbente A y B sean más adecuados para absorber  $^{99m}\text{Tc}$  de un volumen mayor de solución de  $^{99m}\text{Tc}$  en agua o en solución diluida de NaCl (NaCl al <0,01 %) en comparación con el Adsorbente C (véase la Figura 20(a)), pero aún permite la liberación de  $^{99m}\text{Tc}$  de los Adsorbentes A, B y C con un volumen aproximadamente igual de solución fisiológica de NaCl al 0,9 % (véase la Figura 20(b)). Como se muestra en la Figura 20(a), para una penetración igual del 10 %, pueden cargarse aproximadamente 13 ml de solución de  $^{99m}\text{Tc}$  en una columna que comprende 100 mg de Adsorbente B, pero solo pueden cargarse 5 ml de solución de  $^{99m}\text{Tc}$  en una columna de 100 mg de Adsorbente Comparativo C. La elución posterior de  $^{99m}\text{Tc}$  de ambas columnas de adsorbente con 1,0 ml de solución de NaCl al 0,9 % (Figura 20(b)) proporciona un factor de concentración (Fc) de 13 para el Adsorbente B (presente invención) comparado con Fc = 5 para el Adsorbente C (adsorbente no de la invención). Por tanto, es evidente a partir de la Figura 20 y la Tabla 15 que los Adsorbentes A y B de acuerdo con la presente invención dan como resultado factores de concentración más altos y, por tanto, superan el rendimiento del Adsorbente Comparativo C, en los procedimientos de concentración.

Adicionalmente, aunque la adsorción de  $^{99m}\text{Tc}$  en el Adsorbente Comparativo D es muy alta con un valor de Kd >1000 ml/g en solución de concentración baja de NaCl (NaCl al <0,01 %) (véase la Figura 19), la desorción de  $^{99m}\text{Tc}$  de este adsorbente es más difícil debido a la alta capacidad de adsorción de  $^{99m}\text{Tc}$  (Kd > 100 ml/g) en solución fisiológica (0,9 %) de NaCl. Esto puede reducir el factor de concentración de las soluciones eluidas a través de este material y/o dar como resultado una solución final de  $^{99m}\text{Tc}$  con un volumen grande, que no es una opción óptima para los usuarios finales.

En relación con el procedimiento de concentración detallado en este Ejemplo, en el que todas las etapas se realizan con diferentes soluciones de NaCl de valores de pH aproximadamente sin cambios, el concepto de "captura y liberación" aplicado en este ejemplo también se demuestra por la propiedad comparativa de intercambio iónico de los adsorbentes. El valor de capacidad de intercambio iónico de los Adsorbentes A y B (presente invención) de >1,3 meq/g demuestra la propiedad de adsorción superior de estos materiales adsorbentes en comparación con la capacidad de intercambio iónico del Adsorbente Comparativo C de 0,23 meq/g.

Una propiedad superior adicional de los Adsorbentes de la invención A y B es su adsorción/desorción con control de pH ("captura y liberación" controlada cambiando el pH de las soluciones). La ionización de los grupos funcionales aminoalquilo terciarios en los Adsorbentes A y B (por ejemplo,  $\text{Si}(\text{OH})(\text{R})(\text{NR}'_2)$ ) con sus valores de constante de ionización  $\text{pK}_a \approx 11,2$  se ve fuertemente afectada por la variación del pH de la solución durante la concentración/purificación. Los grupos funcionales aminoalquilo terciarios de los Adsorbentes A y B están parcialmente ionizados en el intervalo de  $\text{pH} > 11,2$  y totalmente ionizados a  $\text{pH} < 11,2$ . Esta propiedad de ionización potencia la selectividad de soluto de estos adsorbentes en los medios/soluciones de separación de valores de pH variables. Por el contrario, como el Adsorbente Comparativo C está funcionalizado con grupos aminoalquilo cuaternarios ( $\text{Si}(\text{R}')(\text{NR}_3^+)$ ), este adsorbente carece de la propiedad controlable por pH debido a que está completamente ionizado en casi todo el intervalo de pH de la solución. Como resultado, el Adsorbente Comparativo C puede perder selectividad de soluto en los medios/soluciones de separación de valores de pH variables.

Como se muestra en la Figura 21(c), las cargas de  $^{99m}\text{Tc}$  en los Adsorbentes A y B y el Adsorbente Comparativo D en una solución más ácida (NaCl al 0,025 % + ácido acético 0,5 M,  $\text{pH} = 2,35$ ) son mucho más altas que en el caso de la carga realizada en una solución menos ácida (NaCl al 0,025 %,  $\text{pH} = 6$ ) como se muestra en la Figura 21(a). La carga de  $^{99m}\text{Tc}$  en el Adsorbente Comparativo C no cambia sustancialmente en diferentes condiciones de pH.

La liberación/elución de  $^{99m}\text{Tc}$  de los Adsorbentes A y B y el Adsorbente Comparativo D con una solución más básica (NaCl al 0,9 % + NaOH 0,15 M,  $\text{pH} \approx 13$ ) es mucho más fácil (es decir, requiere un volumen de solución mucho más pequeño; véase la Figura 21(d)) que la elución de  $^{99m}\text{Tc}$  en una solución menos básica (NaCl al 0,9 %,  $\text{pH} = 6$ ; véase la Figura 21(b)). La elución de  $^{99m}\text{Tc}$  del Adsorbente Comparativo C requiere volúmenes superiores a los de los Adsorbentes A, B y D en diferentes condiciones de pH.

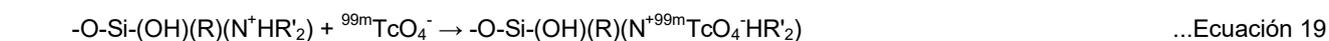
Aunque la carga de  $^{99m}\text{Tc}$  en el Adsorbente Comparativo D es alta en todas las soluciones de pH (Figuras 21(a) y (c)), la desorción de  $^{99m}\text{Tc}$  de este adsorbente es más difícil debido a la alta adsorción de  $^{99m}\text{Tc}$  en solución de NaCl fisiológica (0,9 %) (véase la Figura 21(b)) e incluso en solución básica de NaCl al 0,9 % (véase la Figura 21(d)). Este hecho puede reducir el factor de concentración y/o dar como resultado que la solución final de  $^{99m}\text{Tc}$  tenga un

volumen grande. Sin quedar ligados a teoría alguna, este inconveniente del Adsorbente D puede ser resultado de una interacción específica entre los iones  $[TcO_4]^-$  y la matriz de celulosa, y demuestra las propiedades comparativamente ventajosas de los materiales adsorbentes multifuncionales de la presente invención.

5 En resumen, puede obtenerse una solución concentrada de  $^{99m}Tc$  usando los Adsorbentes de la invención A y B atrapando/adsorbiendo primero  $^{99m}Tc$  en los Adsorbentes A y B de un volumen mayor de solución ácida de  $^{99m}Tc$  (NaCl al 0,025 % + ácido acético 0,5 M, pH = 2,35) como se muestra en la Figura 21(c) y después liberando  $^{99m}Tc$  de los adsorbentes con un volumen mucho menor de solución fisiológica de NaCl al 0,9 % (pH = 6-8) para recibir una solución de  $^{99m}Tc$  de concentración alta de radiactividad de  $^{99m}Tc$ .

10 Sin quedar ligados a teoría alguna, el control del pH de la adsorción/desorción de los Adsorbentes de la invención A y B puede explicarse por las siguientes ecuaciones de ejemplo:

15 1. Proceso de captura/adsorción para la carga de  $^{99m}Tc$  en Adsorbente A o Adsorbente B en solución de ácido acético:



2. Proceso de liberación para la elución de  $^{99m}Tc$  del Adsorbente A o el Adsorbente B con una solución básica:



## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un material adsorbente, que comprende:

- 5 a) proporcionar un sustrato de sílice porosa que tiene opcionalmente una distribución bimodal de tamaños de poro, en el que dicho sustrato comprende una pluralidad de grupos silanol sobre una superficie del mismo;  
 b) hacer reaccionar dichos grupos silanol con
- 10 i) un compuesto de silicio de fórmula  $R_nSi(OR')_{4-n}$ , en el que R es un grupo alquilo y n es 0 o 1, opcionalmente en el que el compuesto de silicio es un tetraalcoxilano; o  
 ii) un aminoalquilsilano de fórmula  $R''_mR_nSi(OR')_{4-n-m}$  que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos a silicio, en el que R es un grupo alquilo, R'' es un grupo aminoalquilo, m es 1 o 2 y n es 0 o 1; o  
 iii) un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; o  
 iv) una mezcla de dos cualesquiera o más de i) a iii);
- 15 c) hidrolizar el producto de b) para generar grupos hidroxilo;  
 d) hacer reaccionar los grupos hidroxilo generados en la etapa c) con uno o más reactivos, en los que cada reactivo se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un aminoalquilsilano que tiene al menos dos grupos hidrolizables unidos al silicio y un compuesto de fórmula  $M(OR')_4$ ; e
- 20 e) hidrolizar el producto de d);

en el que las etapas b) y d) se realizan opcionalmente en un disolvente hidrófobo y las etapas d) y e) se repiten opcionalmente entre 1 y 10 veces; y

25 en el que cada OR' es un grupo hidrolizable, opcionalmente un grupo alcoxi, y en el que cada R' puede ser igual o diferente y cada M es, independientemente, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb o Ge.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el sustrato de sílice porosa utilizado en la etapa a) tiene un área superficial por grupo silanol de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 150 Å<sup>2</sup>/OH cuando se calcula usando el procedimiento descrito en los párrafos [000215]-[000226] del documento WO2015/039170, y un área superficial específica de entre aproximadamente 300 y aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g cuando se determina recogiendo experimentalmente una isoterma de adsorción de nitrógeno y mediante el cálculo posterior usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

30

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que la hidrolización en la etapa c) comprende hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa b) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua y/o en el que la hidrolización en la etapa e) comprende hacer reaccionar los grupos hidrolizables formados en la etapa d) con una cantidad aproximadamente estequiométrica de agua.

35

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la etapa a) comprende

40

- A) proporcionar una suspensión de una sustancia nanoparticulada en una solución acuosa de una sal de silicato, en la que la sustancia nanoparticulada opcionalmente comprende un sol de dióxido de manganeso;  
 B) acidificar dicha solución acuosa para formar un gel;  
 C) calentar dicho gel para formar un monolito;  
 45 D) formar un material particulado a partir de dicho monolito; y,  
 E) tratar dicho material particulado con una solución de extracción para extraer la sustancia nanoparticulada del material particulado, en la que la solución de extracción opcionalmente comprende un agente reductor tal como ácido oxálico.

5. Un material adsorbente obtenido mediante el procedimiento de la reivindicación 1, que comprende sílice porosa, que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma y que tiene opcionalmente una distribución bimodal de tamaños de poro, en el que dichas cadenas oligoméricas tienen una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y M' tetravalente y que tienen una longitud máxima de 18 unidades M'-O, y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos M'-OH, en el que cada M' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge y en el que al menos un M' por cadena oligomérica no es Si.

50

55

6. El material adsorbente de la reivindicación 5 en el que cada cadena oligomérica comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si, estando dicho grupo aminoalquilo opcionalmente seleccionado entre el grupo que consiste en -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH(CH<sub>3</sub>), -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> y -CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

60

7. Un procedimiento para purificar y/o concentrar una solución que comprende una mezcla de iones metálicos, comprendiendo dicho procedimiento:

65

- a) proporcionar una solución que comprende una o más especies contaminantes y una o más especies objetivo,

siendo dichas especies contaminantes de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  o siendo un ion  $D^{4+}$ , en la que  $Z^1$  es Mo o W y D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf;

b) poner en contacto la solución de la etapa a) con un material adsorbente de la reivindicación 5 que comprende sílice porosa, opcionalmente particulado, que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y  $M'$  tetravalente y en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden adicionalmente al menos un grupo aminoalquilo unido a un átomo de Si, en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos  $M'-OH$ , en el que cada  $M'$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en Si, Zr, Ti, Hf, Sn, Th, Pb y Ge, en el que al menos un  $M'$  no es Si, lo que da como resultado la puesta en contacto de la etapa b) para provocar que las especies contaminantes se unan al material adsorbente mediante la formación al menos un enlace  $M'-O-Z^1$  o  $M'-O-D$ , en el que dicha puesta en contacto comprende opcionalmente hacer pasar la solución de la etapa a) a través del material adsorbente, opcionalmente en el que una columna comprende el material adsorbente; y,

c) separar la solución del material adsorbente en forma de un eluato después de la etapa b); y opcionalmente en el que el procedimiento comprende adicionalmente la etapa:

d) regenerar el material adsorbente;

en el que dicha regeneración comprende añadir una solución de regeneración o hacer pasar la solución de regeneración a través, del material adsorbente, en el que la solución de regeneración libera las especies  $Z^1$  o D presentes en el material adsorbente en la solución de regeneración, en el que la solución de regeneración comprende una solución de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, o una mezcla de cualesquiera dos o más de éstos, y tiene una concentración de hidróxido total de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M.

8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que la especie contaminante es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  y la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]$  en la que  $Z^1 = Mo$  o  $W$  y  $Z^2 = Tc$  o  $Re$ , y/o en el la especie contaminante es un ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf y la especie objetivo es un ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu, y en el que  $Z^2$  o  $Z^1$  o ambos, y/o X o D o ambos, son radiactivos.

9. El procedimiento de la reivindicación 7 o la reivindicación 8 en el que el material adsorbente de la etapa b) comprende al menos un grupo aminoalquilo unido a un centro  $M'$ , y en el que cada  $M'$  es Si, lo que provoca que la una o más especies objetivo se unan al material adsorbente, por lo que el eluato en la etapa c) comprende una o más especies contaminantes, opcionalmente recogidas en un recipiente.

10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el procedimiento comprende adicionalmente poner en contacto una solución de elución con el material adsorbente después de la etapa c), siendo dicha solución de elución capaz de revertir la unión de la especie objetivo al adsorbente, en el que la solución de elución comprende una solución salina o sulfato de sodio y/o sulfato de amonio o hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio, y en el que la solución de elución tiene una concentración de sal total de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1,0 M, y por lo que la especie objetivo pasa a la solución de elución, recogiéndose dicha solución de elución opcionalmente en un recipiente separado del recipiente que contiene la especie contaminante.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en el que el procedimiento comprende adicionalmente las siguientes etapas A) a C) antes de la etapa a):

A) proporcionar una solución que comprende una o más especies objetivo y una o más especies contaminantes;

B) poner en contacto la solución de la etapa A) con un material adsorbente que comprende sílice porosa que tiene una pluralidad de cadenas oligoméricas sobre una superficie de la misma, teniendo dichas cadenas oligoméricas una cadena principal que consiste en átomos alternos de oxígeno y  $M'$  tetravalente, y en el que cada una de dichas cadenas comprende una pluralidad de restos  $M'-OH$ ; en el que las cadenas oligoméricas del material adsorbente comprenden al menos un  $M'$  que no es Si; y, en el que la afinidad del material adsorbente por la especie objetivo es inferior a la de la especie contaminante;

C) extraer el material adsorbente de la etapa B) con una solución de extracción para producir un extracto, siendo dicha solución de extracción capaz de extraer las especies objetivo del material adsorbente y siendo dicho extracto la solución de la etapa a) y en el que (i) la solución de extracción comprende una solución salina o (ii) la solución de extracción comprende el eluato reciclado producido mediante el procedimiento de la reivindicación 7.

12. El procedimiento de la reivindicación 11 en el que la solución de la etapa A) comprende una especie parental que se desintegra con el tiempo para formar la especie objetivo, en el que la especie parental es la especie contaminante, tal como en el que la especie parental es de fórmula  $[Z^1O_4]^{2-}$  y la especie objetivo es de fórmula  $[Z^2O_4]$ , en el que cuando  $Z^1 = Mo$ ,  $Z^2 = Tc$  o cuando  $Z^1 = W$ ,  $Z^2 = Re$ , o en el que la especie contaminante es un ion  $D^{4+}$ , en el que D se selecciona entre el grupo que consiste en Ti, Ge, Zr, Sn y Hf y la especie objetivo es un ion  $X^{3+}$ , en el que X se selecciona entre el grupo que consiste en Sc, Ga, Y, In o Lu.

13. Uso de un material adsorbente de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6 en un dispositivo

concentrador de radioisótopos.

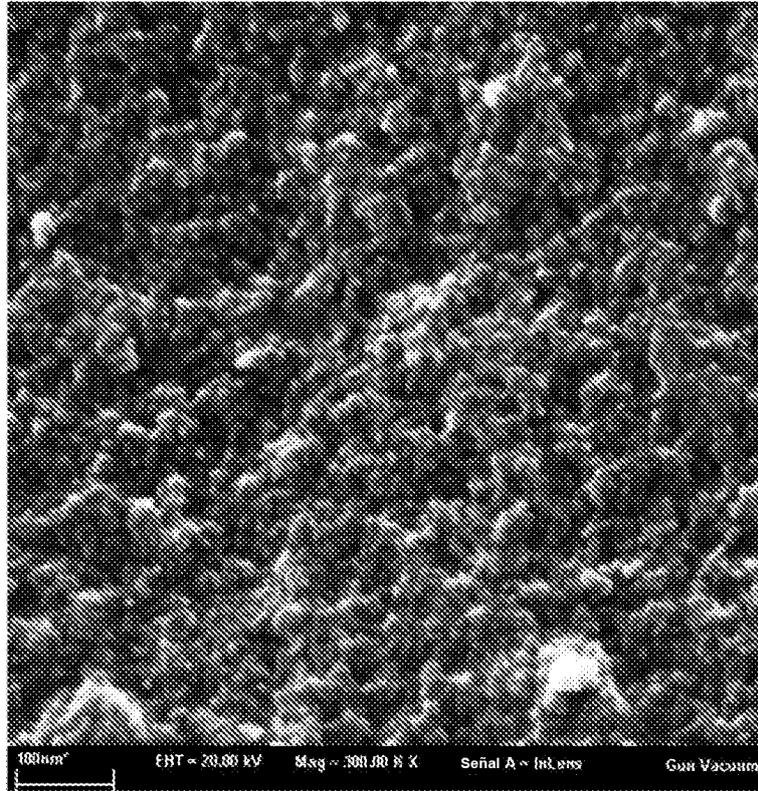


Figura 1

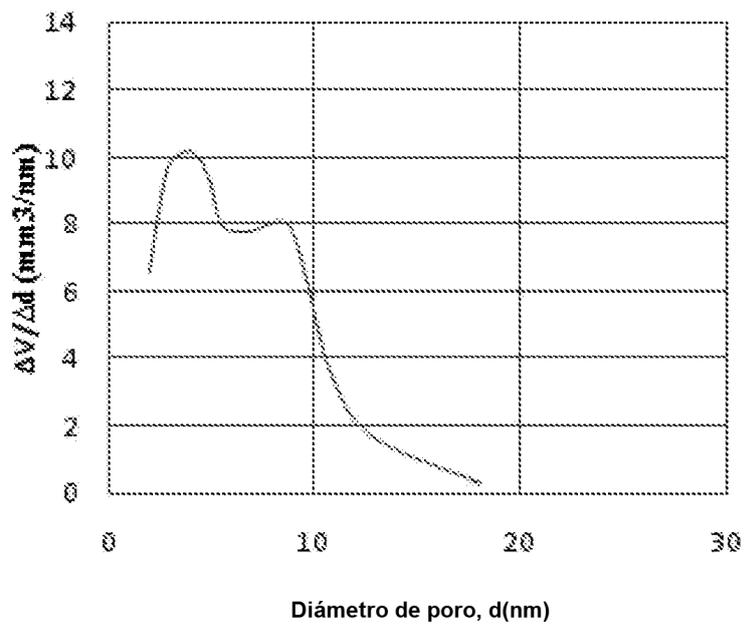


Figura 2

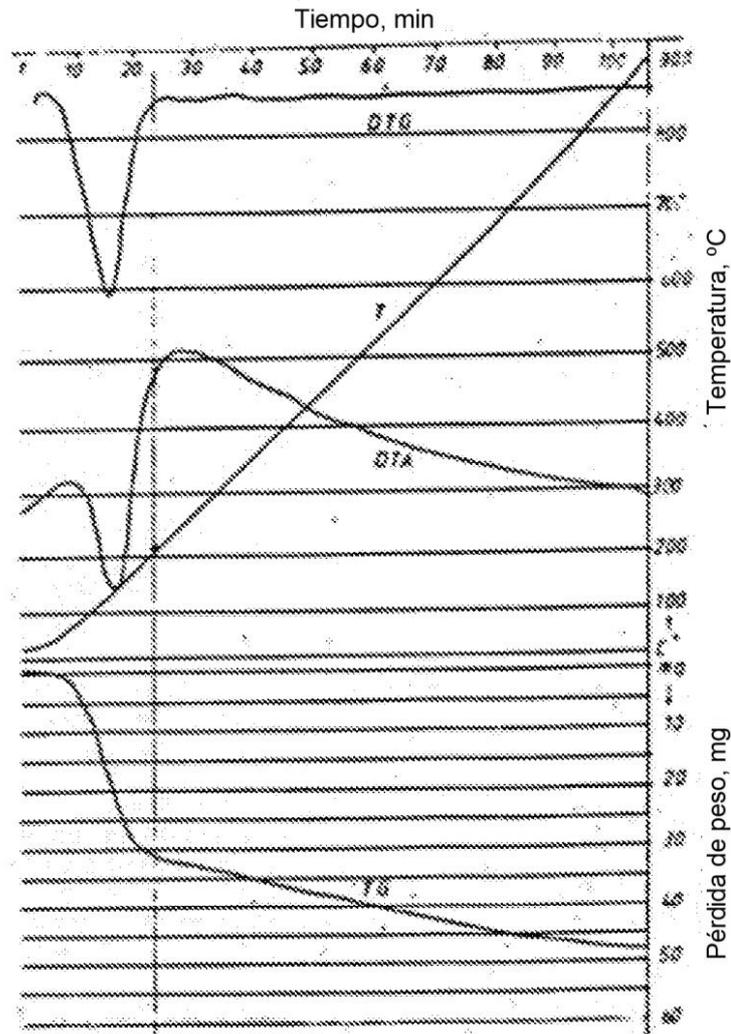


Figura 3

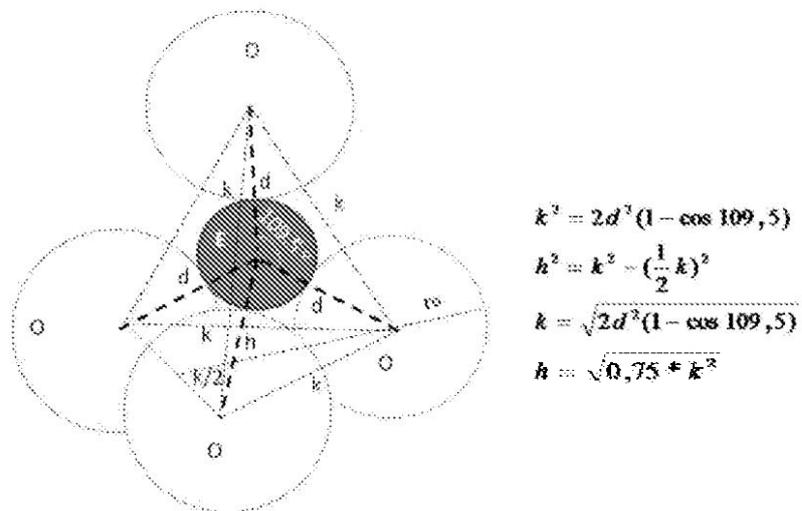


Figura 4

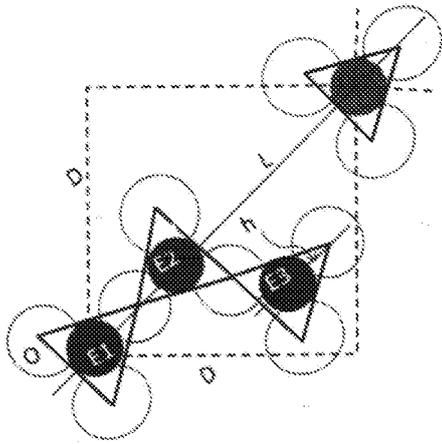


Figura 5

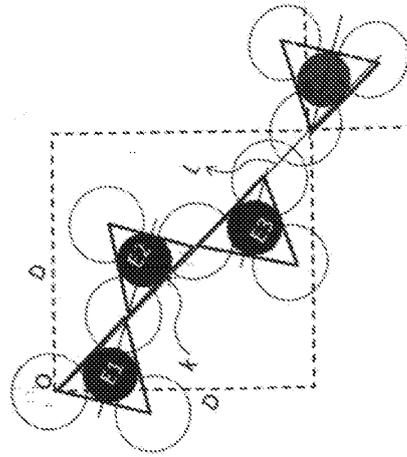


Figura 6

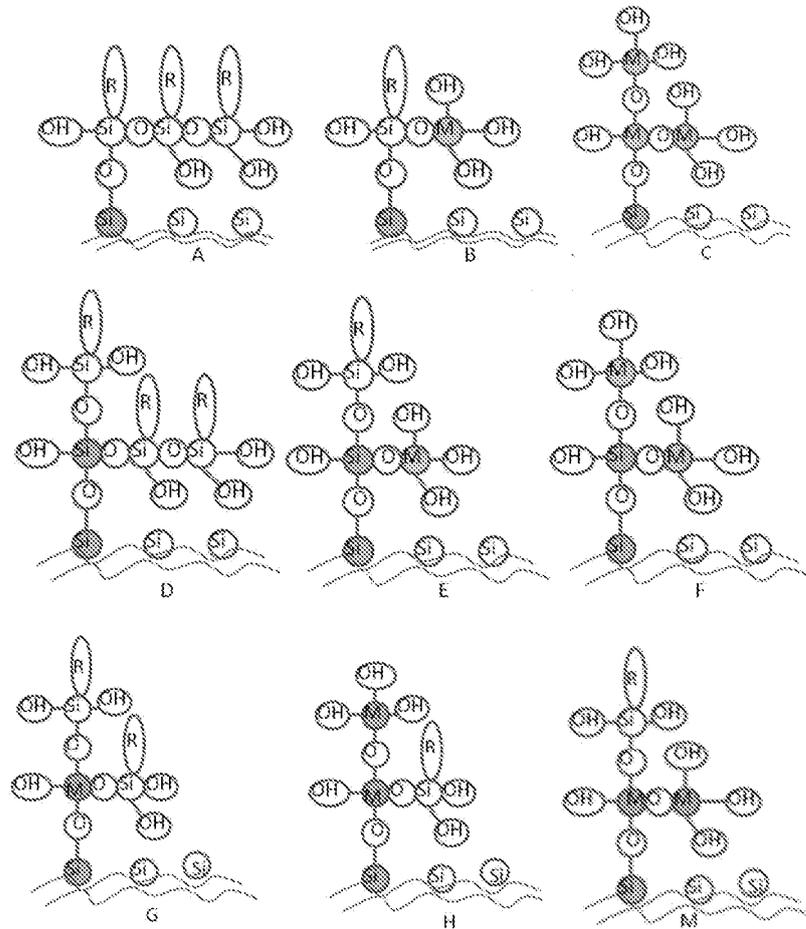


Figura 7

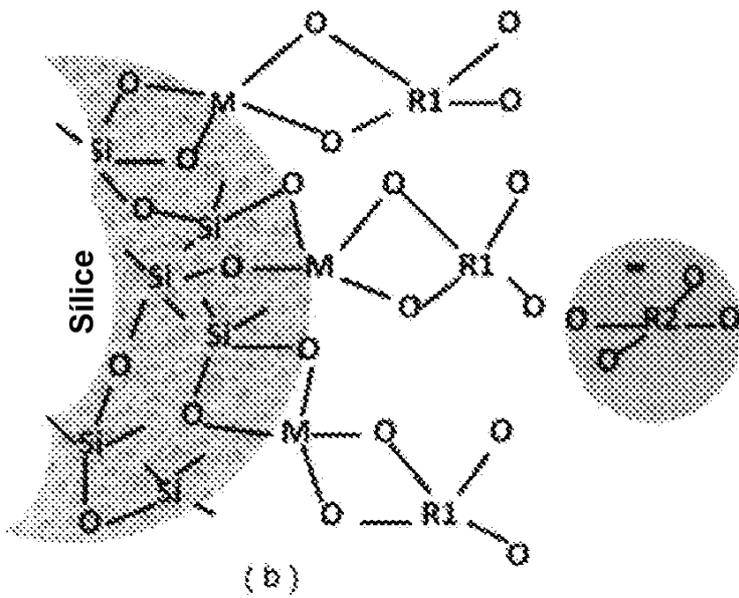
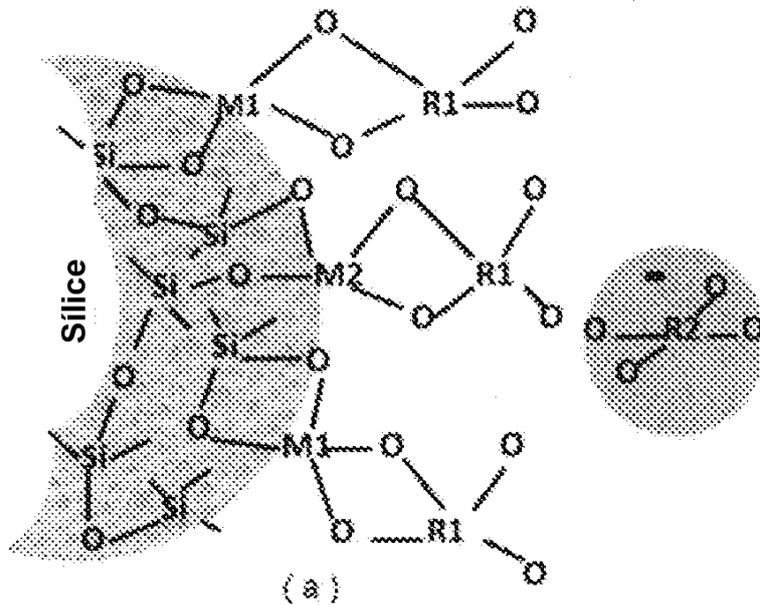
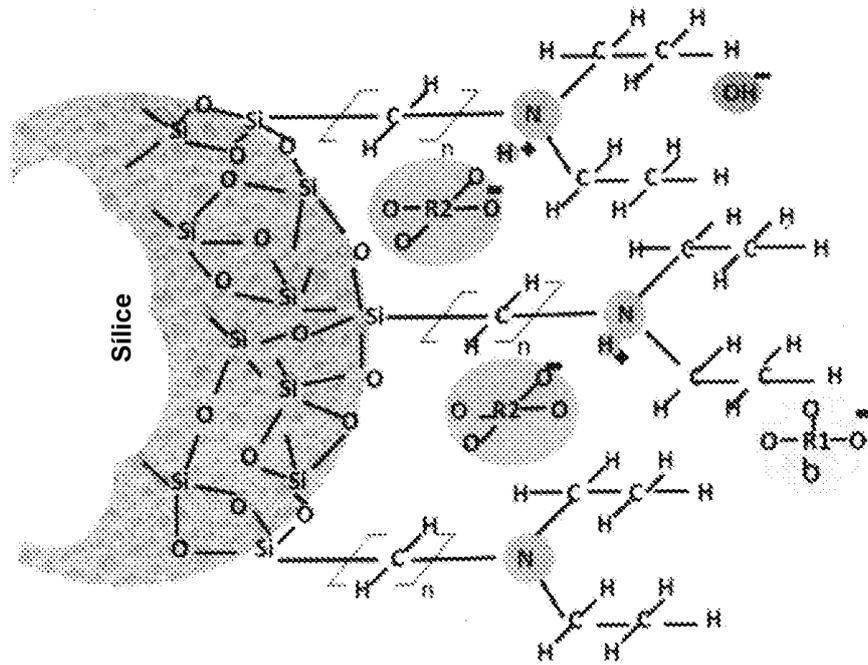
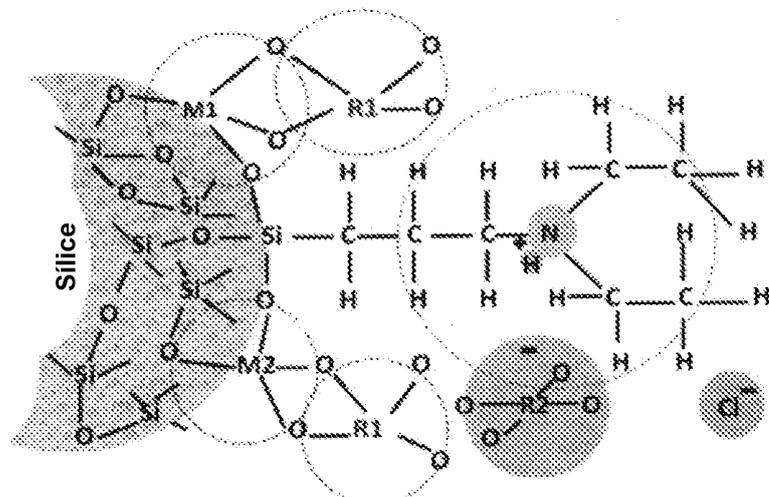


Figura 8



(a)



(b)

**Figura 9**

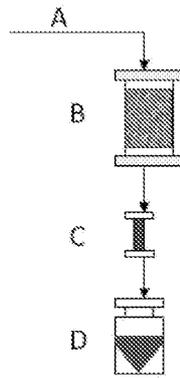


Figura 10

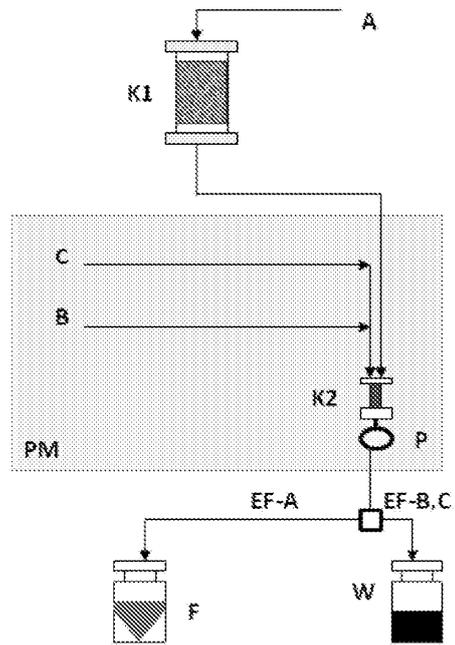


Figura 11

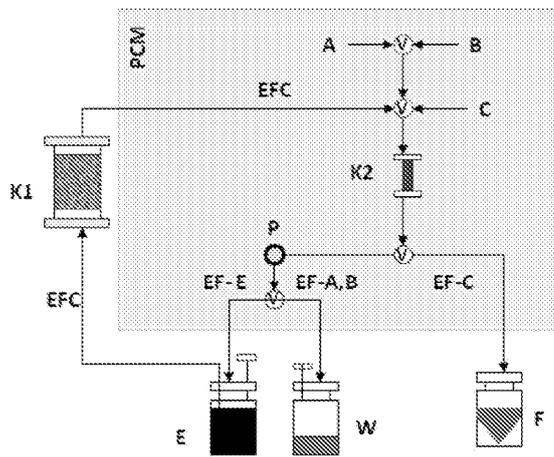


Figura 12

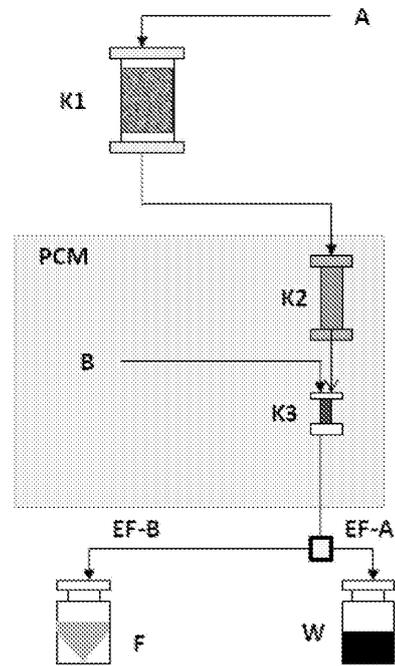


Figura 13

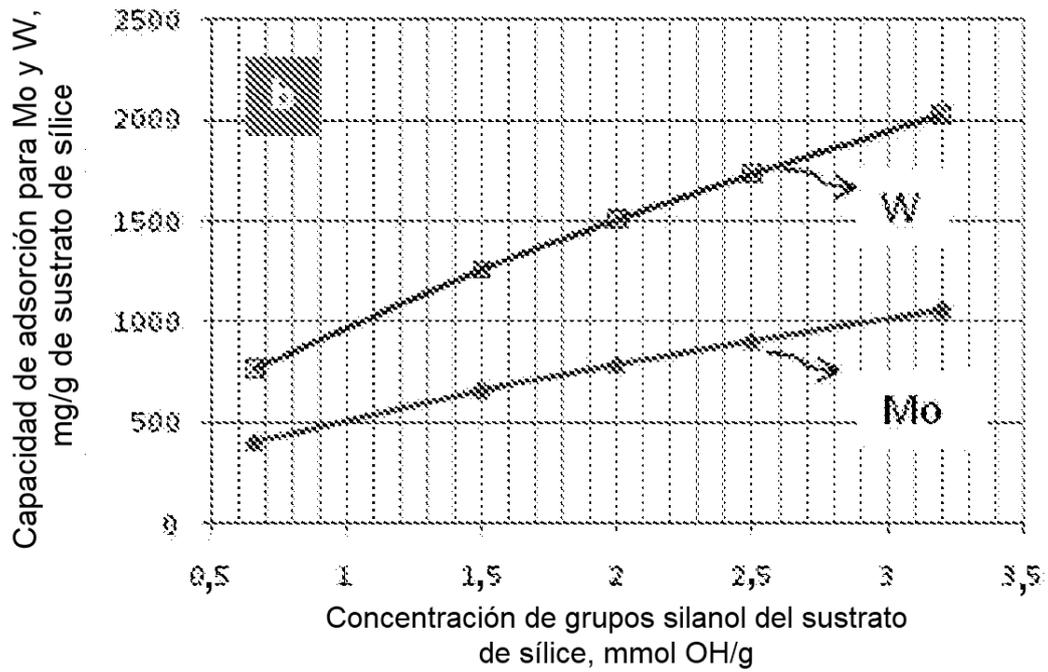
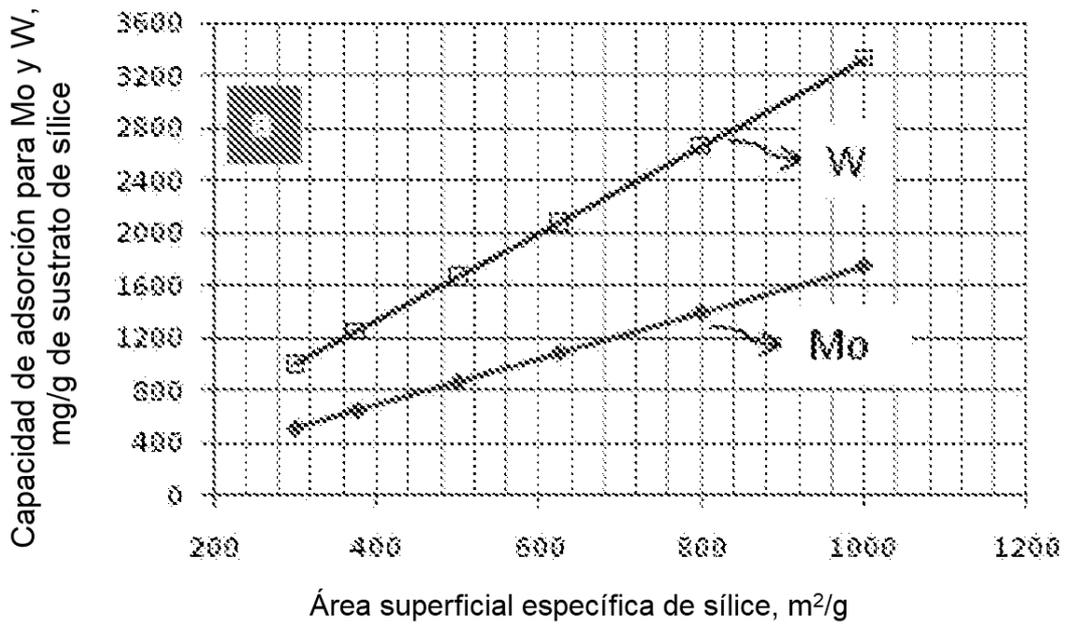
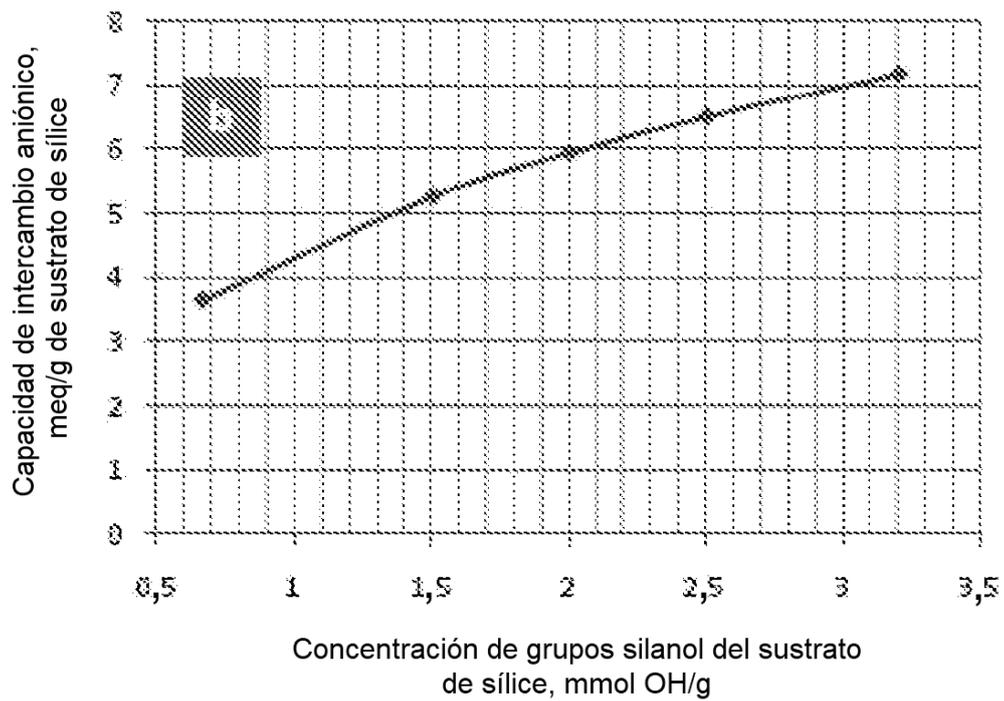
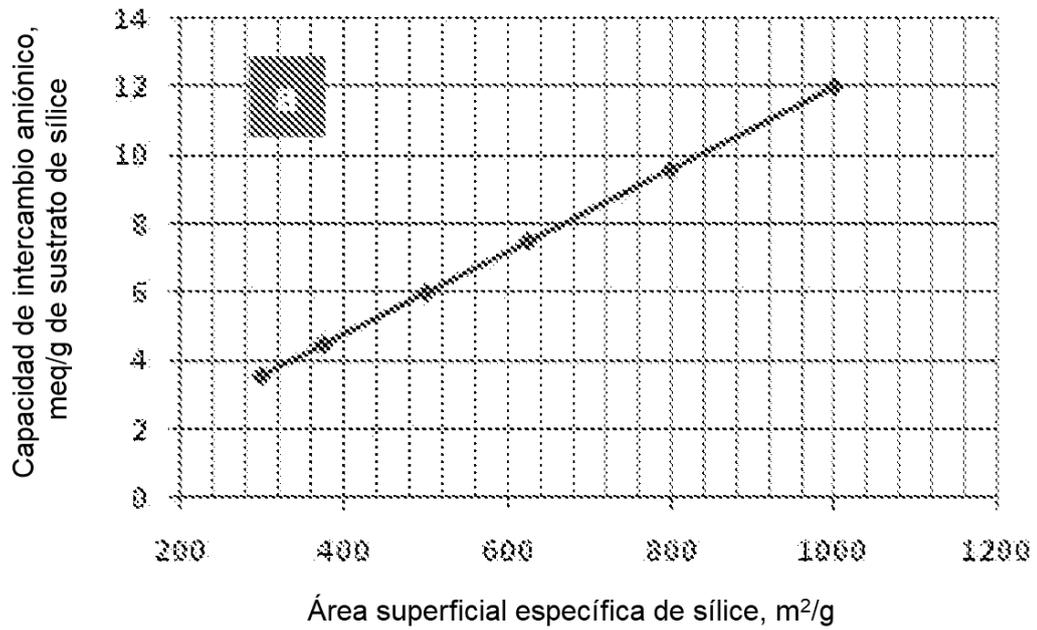
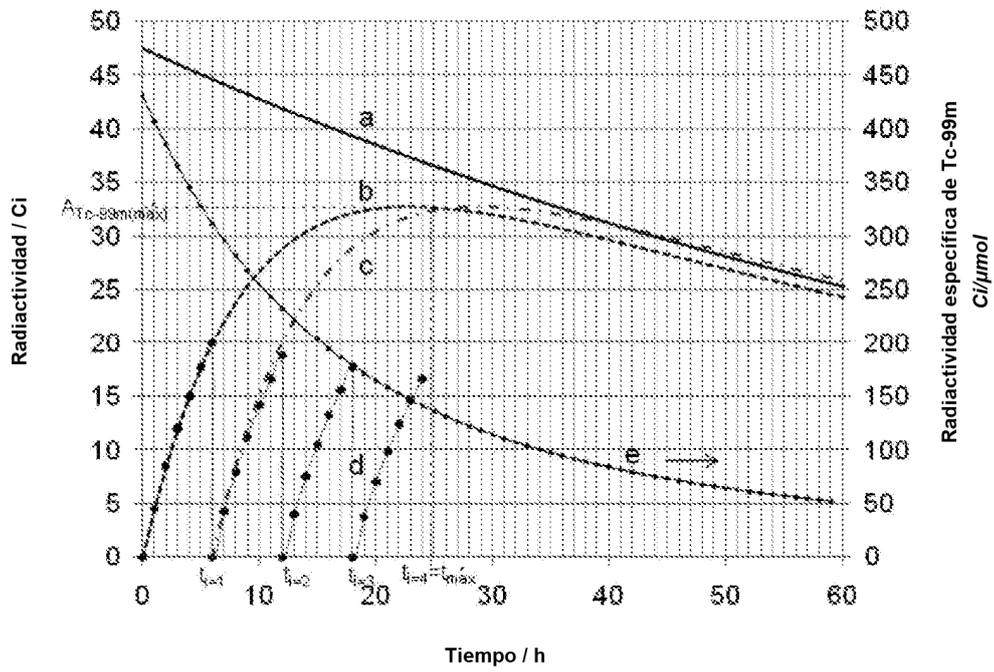


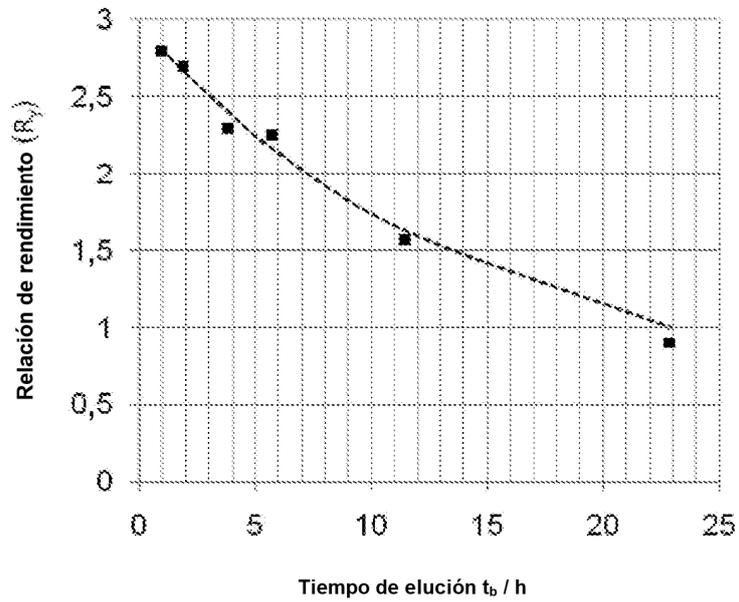
Figura 14



**Figura 15**



(a)



(b)

Figura 16

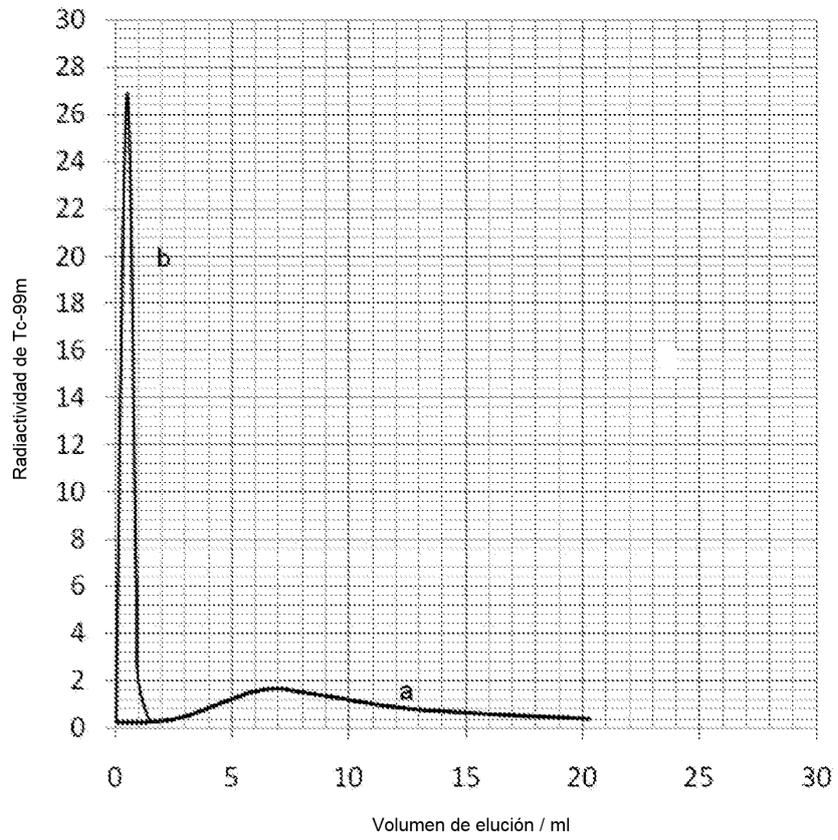


Figura 17

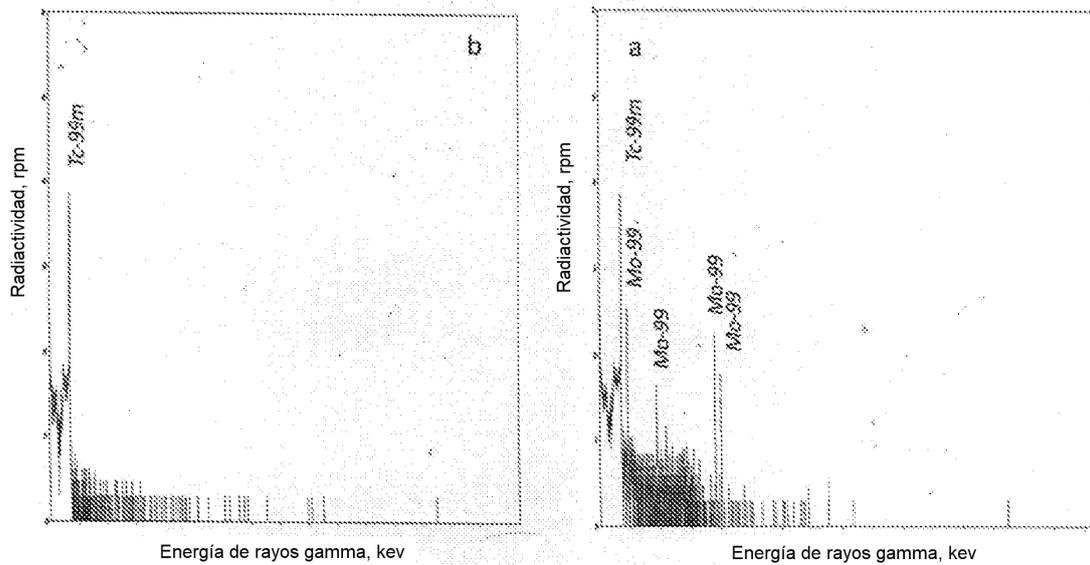


Figura 18

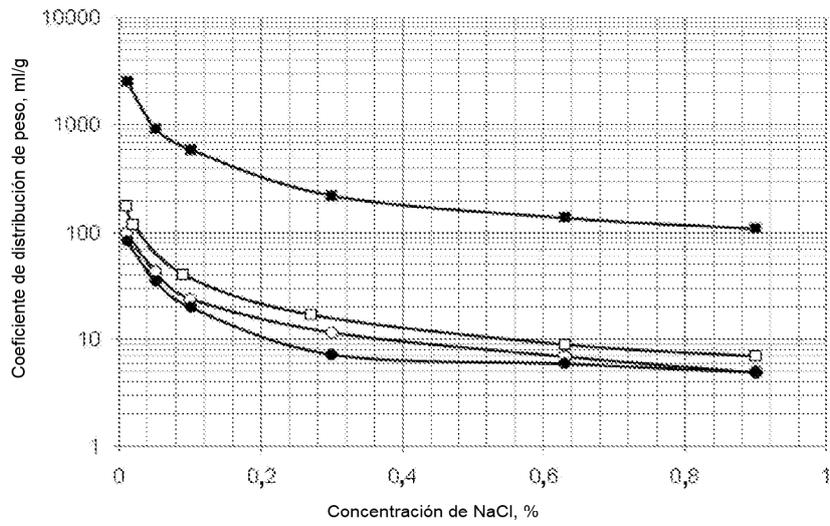


Figura 19

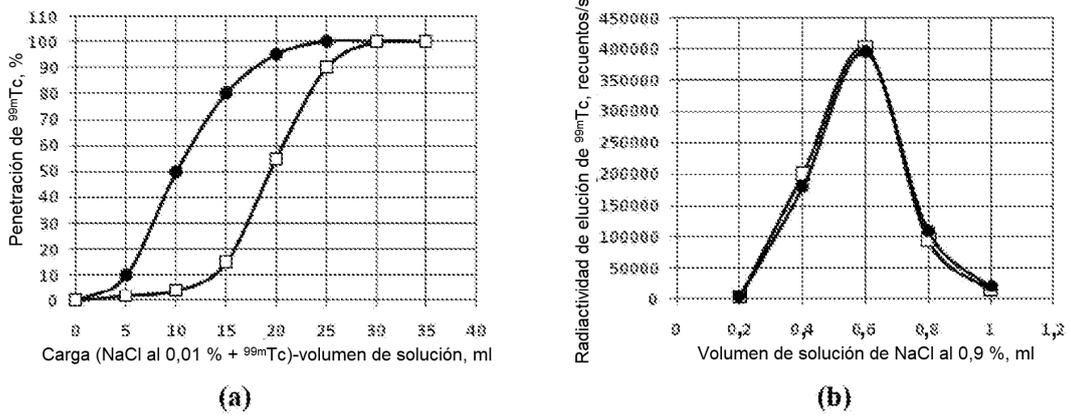


Figura 20

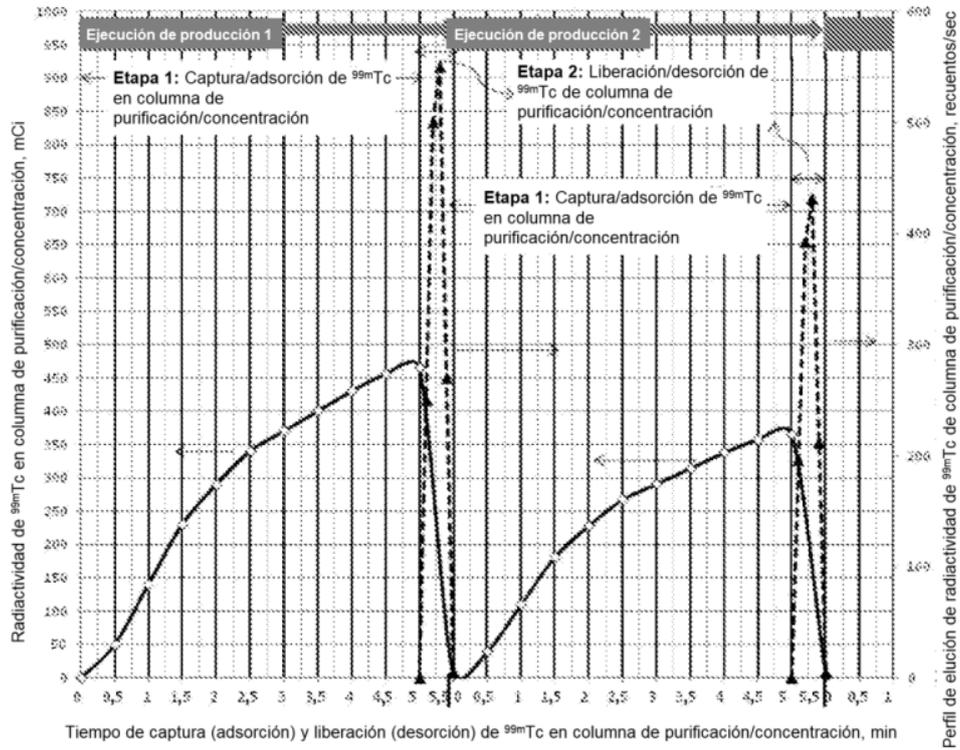


Figura 20 (c)

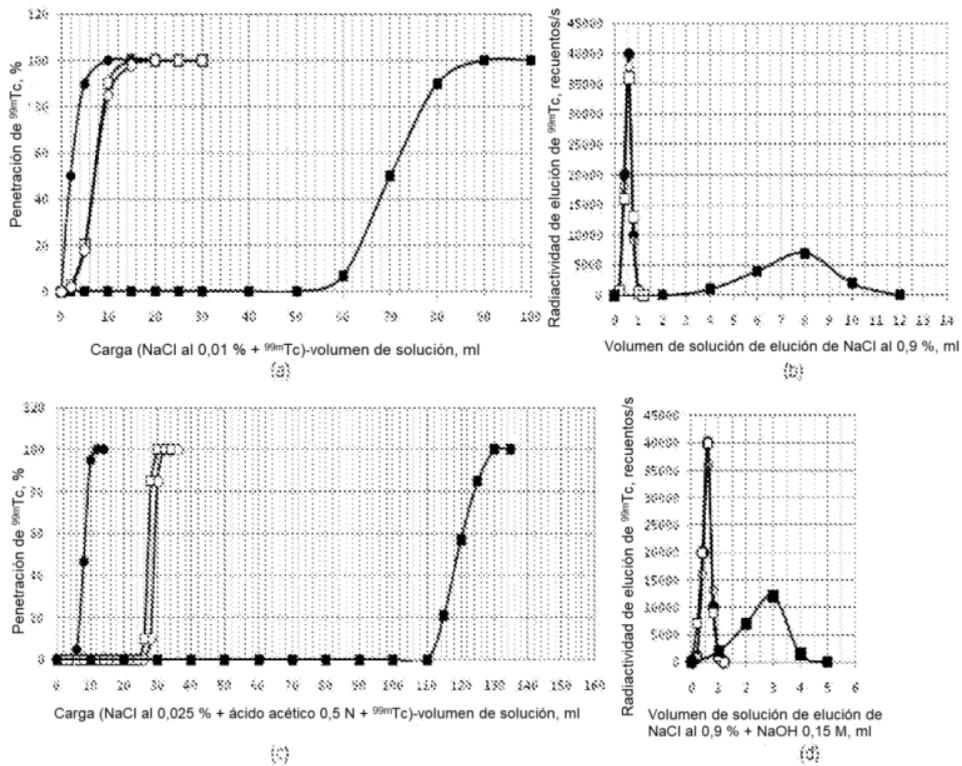


Figura 21