

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 699**

21 Número de solicitud: 201330062

51 Int. Cl.:

B01J 20/28 (2006.01)

H01F 1/032 (2006.01)

G21F 9/04 (2006.01)

C02F 1/48 (2006.01)

C01C 3/11 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.01.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.07.2014

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano nº 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ HITZKY, Eduardo;
ARANDA GALLEGO, María Pilar;
DARDER COLOM, Margarita y
GONZÁLEZ ALFARO, Yorexis**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales con propiedades superparamagnéticas para la extracción de iones cesio en medio acuoso, material obtenido y utilización**

57 Resumen:

Procedimiento de preparación de materiales con propiedades superparamagnéticas para la extracción de iones cesio en medio acuoso, material obtenido y utilización.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales superparamagnéticos con propiedades de adsorción de iones cesio basado en el ensamblado a un sólido inorgánico poroso de nanopartículas de óxidos de hierro que le confiere el comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente y de agentes adsorbentes selectivos de cesio, como son los hexacianoferratos. La invención también se refiere al material obtenido mediante este procedimiento, así como a su uso en aplicaciones de eliminación de iones cesio en medio acuoso, de especial importancia para la descontaminación de aguas, suelos, alimentos, etc. que contengan cesio radioactivo.

ES 2 478 699 A1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE MATERIALES CON PROPIEDADES SUPERPARAMAGNÉTICAS PARA LA EXTRACCIÓN DE IONES CESIO EN MEDIO ACUOSO, MATERIAL OBTENIDO Y UTILIZACIÓN****Objeto de la invención**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de materiales superparamagnéticos micro- o nano-estructurados multifuncionales que se preparan en presencia de un sólido inorgánico poroso a partir de los precursores que generan in situ partículas de óxidos de hierro superparamagnéticos y de agentes adsorbentes selectivos de cesio como son los hexacianoferratos. La finalidad es la preparación de plataformas nanoestructuradas funcionales y robustas que permitan retener iones cesio y especialmente cesio radioactivo en medios acuosos mediante adsorción para proceder a su eliminación por aplicación de un campo magnético procurado por un imán o un electroimán.

Sector de la técnica

La invención se encuentra dentro del sector de los nuevos materiales, mientras que sus aplicaciones se ubican principalmente en los sectores químico (adsorbentes y procesos de separación), farmacéutico y médico (tratamientos para retención y extracción de cesio), agroalimentario (descontaminación de alimentos que contengan cesio radioactivo) y medioambiental (tratamiento de aguas, descontaminación de suelos, eliminación de sustancias tóxicas y radiactivas).

Estado de la técnica

Son conocidos diversos métodos de extracción y eliminación de contaminantes tóxicos o radiactivos en medio acuoso. Algunos de ellos se refieren al uso de materiales que presentan comportamiento superparamagnético que implica una respuesta magnética en presencia de campos magnéticos externos lo que permite la fácil recuperación de los materiales con ayuda de imanes o electroimanes.

Uno de los problemas más graves de contaminación mediambiental se refiere a la emisión de especies radiactivas como el cesio-137 que permanece en aguas y suelos, pasando fácilmente a la cadena de seres vivos con los riesgos que ello puede llegar a tener en la especie humana. El azul de Prusia y otros hexacianoferratos son conocidos eficientes agentes adsorbentes que se emplean para la extracción selectiva de iones cesio (P.J. Faustino, Y. Yang, J.J. Progar, C.R. Brownell, N. Sadrieh, J.C. May, E. Leutzinger, D.A. Place, E.P. Duffy, F. Houn, S.A. Loewke, V.J. Mecozzi, C.D. Ellison, M.A. Khana, A.S. Hussain, R.C. Lyon, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 47 (2008) 114–125), incluso en organismos vivos (E.F. Unsworth, J. Pearce, C.H. McMurray, B.W. Moss, F.J. Gordon, D. Rice, *The Science of the Total Environment*, 85 (1989) 339-347). Junto con el cesio, los iones talio son también retenidos por el azul de Prusia, siendo este compuesto aplicado para el tratamiento de casos de envenenamiento por talio (P.J. Faustino et al., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 47 (2008) 114–125) o para captación de dichos iones presentes en aguas contaminadas (T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R.J. Wiacek, R.M. Grudzien, G.E. Fryxell, R. S. Addleman, C. Timchalk, W. Yantasee, *Journal of Hazardous Materials* 182 (2010) 225–231). Un inconveniente en el uso de los hexacianoferratos obtenidos por coprecipitación, que es el procedimiento generalmente empleado, reside en la fragilidad del material por lo que es recomendable el uso de soportes de diversa naturaleza como resinas de cambio iónico, sílice o silicatos (H.-J. Won, J.-K. Moon, C.-H. Jung, W.-Y. Chung, *Nuclear Engineering and Technology*, 40 (2008) 489-496; D. Gournis, C. Papachristodoulou, E. Maccallini, P. Rudolf, M.A. Karakassides, D.T. Karamanis, M.-H. Sage, T.T.M. Palstra, J.-F. Colomer, K.D. Papavasileiou, V.S. Melissas, N.H. Gangas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 348 (2010) 393-401) que ayuda a mejorar sus propiedades mecánicas para aplicaciones en columna aunque esto pueda afectar negativamente a su capacidad y cinética de adsorción de iones cesio. Entre otros soportes de hexacianoferratos se han descrito óxidos de hierro de carácter magnético que además de favorecer la estabilidad mecánica confieren propiedades magnéticas a los materiales resultantes siendo de utilidad en procesos de separación magnética (R. D. Ambashta, D. S. Deshingkar, P. K. Wattal, D. Bahadur, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270 (2006) 585–592; T. Sasaki, S. Tanaka, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 32-34). Dichos procesos de recuperación magnética son ventajosos frente a los procesos por columna, filtrado o centrifugación. Por ejemplo, la incorporación de hexacianoferrato de níquel (II) sobre partículas de magnetita realizada según un proceso que transcurre en dos etapas da lugar a agregados capaces de actuar eficazmente en la separación de cesio con una cinética rápida (R. D. Ambashta, D. S. Deshingkar, P. K. Wattal, D. Bahadur, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270 (2006) 585–592). Otra aproximación se refiere al acoplamiento de azul de Prusia a partículas previamente formadas de magnetita observando que la recuperación magnética se favorece al aumentar el tamaño de partícula llegándose a recuperar 16 g de iones cesio por kg de adsorbente, siendo eficaz incluso en agua con elevado contenido en NaCl (T. Sasaki, S. Tanaka, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 32-34). También se ha acoplado hexacianoferrato de níquel (II) a nanopartículas de magnetita partiendo de los iones hexacianoferrato y níquel soportados previamente de manera independiente sobre las nanopartículas, que se hacen después reaccionar para formar nanoagregados de magnetita modificada con el hexacianoferrato de níquel (II), permitiendo la recuperación de

iones cesio en un sistema que comprende columnas electromagnéticas (R.D. Ambashta, P.K. Wattal, S. Singh, D. Bahadur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 267 (2003) 335–340).

5 Varias patentes describen procedimientos para la preparación de adsorbentes de cesio con propiedades magnéticas basados en un núcleo magnético, generalmente compuesto por partículas de óxidos de hierro como la magnetita, recubierto de un polímero, como puede ser una resina y que igualmente puede incluir un adsorbente de cesio como el azul de Prusia [EP0522856B1(13/01/1993); WO95/21011 (10/08/1995)].

10 La presente invención se refiere al desarrollo de plataformas nanoestructuradas funcionales y robustas para la extracción de cesio presente en medios acuosos mediante aplicación de un campo magnético, pero a diferencia de las patentes antes mencionadas, se emplea un sólido inorgánico poroso que actúa como soporte, no siendo necesario incorporar los polímeros que actúan como ligantes embebiendo a los adsorbentes de cesio y a las nanopartículas magnéticas. En la presente invención, el empleo de sólidos inorgánicos porosos tiene la ventaja, en comparación con los sistemas poliméricos, de que dichos sólidos actúan como soporte donde se ensamblan
15 conjuntamente las nanopartículas del material magnético y la fase adsorbente de los iones que queda así más accesible a los iones cesio. De esta forma, en las plataformas resultantes, la mayor superficie activa y la existencia de poros conferida por el soporte, permite una mejor difusión y acceso de los iones cesio a los centros de adsorción del adsorbente de cesio presente en el sistema. En esta invención se pueden emplear distintos soportes inorgánicos porosos, preferentemente nano- o micro-particulados como sílice o silicatos microcristalinos, a los que se incorporan nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de hierro y un agente adsorbente selectivo de cesio de tipo de los hexacianoferratos, como el azul de Prusia. A diferencia de otros sistemas que también incorporan este tipo de adsorbentes de cesio, en la presente invención se sintetizan “in situ” tanto las nanopartículas de óxidos de hierro como el adsorbente a partir de sus precursores en presencia del sustrato inorgánico poroso. La ventaja principal de esta metodología frente a otras que estabilizan
20 adsorbentes de cesio en sólidos inorgánicos es su simplicidad de preparación, la posibilidad de incorporar diferentes funcionalidades como son las propiedades magnéticas por anclaje de nanopartículas superparamagnéticas y la estabilidad mecánica y térmica que confiere el sólido poroso. Esta es una ventaja respecto a otros sistemas ya descritos que incorporan adsorbentes de cesio asociados a sólidos inorgánicos magnéticos o no magnéticos ya que el presente sistema actúa como una plataforma portadora de todas las funcionalidades requeridas. La porosidad, elevada superficie específica y alto contenido en grupos hidroxilo superficiales de los sólidos soporte aquí empleados, aporta la ventaja frente a otros materiales y sus procedimientos de obtención de favorecer la inmovilización o anclaje de las nanopartículas superparamagnéticas y de los adsorbentes de cesio todos ellos formados “in situ” sobre el sólido soporte. Además, el hecho de que
25 estos sólidos tengan una elevada superficie específica impone una distribución espacial del adsorbente de cesio altamente accesible favoreciendo su acción en el atrapamiento de cesio con cinéticas muy rápidas. Frente a otros sistemas, la presencia de las nanopartículas superparamagnéticas permite adicionalmente su fácil recuperación del medio acuso mediante la acción de un campo magnético externo evitándose por tanto procedimiento tediosos como el filtrado o centrifugado.

40 **Descripción breve de la invención**

La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

45 Un primer aspecto de la presente invención es un procedimiento de obtención de materiales superparamagnéticos micro- o nano-estructurados multifuncionales que comprende la formación de los mismos “in situ” en presencia de un sólido inorgánico poroso a partir de sales de hierro (III) y de hierro (II) para generar partículas superparamagnéticas a temperatura ambiente de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro, así como de precursores de hexacianoferratos provistos de propiedades de adsorción de iones cesio.

50 Un segundo aspecto de la presente invención es el material superparamagnético de la invención con propiedades de adsorción de iones cesio, obtenido por el anterior procedimiento, que es resultante de la asociación de nanopartículas superparamagnéticas de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro y de un hexacianoferrato con propiedades de adsorción de iones cesio ensamblados a un sólido poroso de naturaleza inorgánica. Estos materiales de la invención actúan como plataformas nanoestructuradas funcionales y robustas
55 que permiten retener cesio radioactivo en medios acuosos y proceder a su extracción o eliminación por aplicación de campos magnéticos inducidos por imanes permanentes o por electroimanes.

60 Un tercer aspecto de la presente invención es el uso del material superparamagnético anterior en aplicaciones diversas tales como adsorbentes específicos de cesio, de su extracción en tratamientos médicos y farmacológicos, en la descontaminación de alimentos que contengan cesio radioactivo y en la eliminación de cesio mediante tratamiento de aguas y descontaminación de suelos.

65 Por la capacidad, ya indicada en el apartado de estado de la técnica, de adsorción de talio que muestran compuestos como el azul de Prusia, materiales preparados mediante el procedimiento de la presente invención podrían utilizarse también para la descontaminación de aguas y, en general, sustratos contaminados con este ión metálico.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de un tipo de material superparamagnético con propiedades de adsorción de iones cesio, en el que se emplea un sólido inorgánico poroso preferentemente de naturaleza silícica, como sílice y silicatos, que actúa como plataforma a la que se asocian simultáneamente nanopartículas superparamagnéticas de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro y un hexacianoferrato, en ambos casos sintetizados "in situ", es decir en presencia del sólido poroso en dispersión acuosa.

Se parte de la preparación de nanopartículas de óxido u oxihidróxido de hierro, como por ejemplo la magnetita, mediante coprecipitación en medio básico de sales de hierro en presencia de una dispersión acuosa del sólido poroso. Es conveniente realizar este proceso bajo agitación mecánica y a temperatura entre 75 y 95 °C, involucrando un sólido inorgánico que pueda dispersarse fácilmente en agua como es el caso de algunas sílices y de algunos silicatos de la familia de las arcillas. Seguidamente se procede a sintetizar el hexacianoferrato para lo cual se añaden en medio ácido a la dispersión anterior los correspondientes precursores, es decir una sal de hexacianoferrato y una sal soluble de un metal de transición como es el Fe(III). Los sólidos resultantes se lavan con agua, se separan de la solución con un imán o por otro medio y se secan a la atmósfera o a vacío.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material superparamagnético con propiedades de adsorber iones cesio mediante tratamiento "in situ" de sólidos inorgánicos porosos con precursores de partículas superparamagnéticas de óxidos y/o oxihidróxidos de hierro y de agentes adsorbentes de iones cesio como los hexacianoferratos, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a. Dispersión acuosa de un sólido inorgánico poroso
- b. Formación "in situ" de nanopartículas magnéticas tipo magnetita o maghemita en presencia de la dispersión obtenida en (a) por adición de una disolución acuosa de sales de Fe (II) y Fe (III) y una base.
- c. Formación del agente adsorbente de iones cesio tipo hexacianoferrato de un metal de transición en presencia de la dispersión obtenida en (b) por adición de disoluciones en medio ácido formadas por sales de un metal de transición y de un hexacianoferrato alcalino.
- d. Separación y secado del material obtenido en la etapa (c).

En la presente invención se entiende como sólido inorgánico poroso de la etapa (a), en adelante el "sólido inorgánico", cualquier tipo de sólido inorgánico provisto de poros, ya sea cristalino o amorfo y que preferiblemente presente grupos OH en su interfase superficial. Este es especialmente el caso de diversos óxidos e hidróxidos metálicos, de las sílices, silicatos y silicoalúminas, arcillas, zeolitas y otros zeotipos, fosfatos, aluminofosfatos, cerámicas porosas, materiales carbonosos, de origen sintético o natural. En una realización preferida el sólido inorgánico, es un material particulado con rango de tamaño de partícula de 10 nanómetros a 50 milímetros. En otra realización preferida el material inorgánico es un material dotado de propiedades adsorbentes y/o intercambiadores iónicos. El uso de materiales porosos de elevada superficie específica se considera ventajoso frente a los no porosos por su capacidad de fijación de las nanopartículas superparamagnéticas y del agente adsorbente de cesio, facilitando su acceso e inmovilización sobre la superficie del sólido. Además una mayor área superficial supone la posibilidad de incorporar al sólido inorgánico un mayor número de nanopartículas superparamagnéticas y del agente adsorbente de cesio.

En otra realización más preferida el sólido inorgánico es fácilmente dispersable en agua. En otra realización aún más preferida el sólido inorgánico tiene la capacidad de generar dispersiones coloidales estables en agua.

En otra realización mas preferida el sólido inorgánico es una sílice o un silicato. Y una realización aún mas preferida es aquella en la que el sólido inorgánico se elige de entre los del grupo de las sílices naturales, como las tierras de diatomeas, o sintéticas como las geles de sílice y las sílices mesoporosas tipo MCM41 y SBA15. Otra realización aún mas preferida es aquella en la que el silicato se elige de entre los del grupo de las arcillas naturales o sintéticas. Y una realización particular es aquella en que la arcilla es un arcilla microfibrosa como la sepiolita o la palygorskita, también conocida como atapulgita. Otra realización particular es aquella en que la arcilla es un arcilla esmectítica como la montmorillonita, la hectorita, la saponita, la stevensita, la beidellita. Una realización particular es aquella en que la arcilla es vermiculita. Una realización aún más particular es aquella en la que el derivado de la arcilla es un material compuesto o composite en el que la arcilla está asociada a un sistema polimérico de origen natural o sintético. Otra realización aún más preferida es aquella en la que el silicato se elige de entre los del grupo de las zeolitas y otros zeotipos. Una realización particular es aquella en la que la zeolita se elige de la lista: Filipsita, Chabazita, Faujasita, Mordenita, Sodalita, Heulandita, Ferrierita, zeolita A, zeolita Y, zeolita X, zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-11, Zeolon, Zeolita Omega. En otra realización aún más preferida el sólido poroso es un material carbonoso. Una realización particular es aquella en la que el material carbonoso es un material que se presenta en forma de nanotubos, fibras, tejidos o membranas. Otra realización particular es aquella en que el material carbonoso es un carbón poroso del tipo de los carbones activados que pueden

presentarse en forma de polvo, granular, monolitos o pellets. Otra realización aún más preferida es aquella en la que el material se elige de entre los hidróxidos dobles laminares con estructura tipo hidrotalcita o de las hidroxisales también llamadas sales básicas.

5 En otra realización preferida las nanopartículas superparamagneticas de la etapa (b) son óxidos y/o oxihidróxidos de tamaño nanométrico del tipo de la magnetita o de la maghemita que se preparan mediante un procedimiento ya conocido de co-precipitación a partir de sales de hierro (II) y de hierro (III) en un medio básico acuoso, siendo más preferida la que emplea sales de Fe que se seleccionan entre sulfatos, cloruros, nitratos o acetatos y la base empleada se selecciona entre "hidróxido amónico" (amoniacuoso), hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio o hidróxido de tetrabutilamonio. Y en una realización aún mas preferida la base es una disolución de amoniaco acuoso. En otra aún más preferida la preparación de las nanopartículas de la etapa (b) se realiza bajo agitación mecánica entre 75 y 95°C, siendo todavía más preferida a 90°C, con un tiempo de espera antes de pasar a la etapa (c) de al menos 5 minutos.

15 En otra realización preferida el agente adsorbente de cesio de la etapa (c) es un hexacianoferrato de hierro, níquel o cobre, siendo más preferido el hexacianoferrato de hierro (III) también conocido como azul de Prusia. Y en una aún más preferida el azul de Prusia se prepara mediante un procedimiento ya conocido a partir de una disolución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se adiciona a la dispersión de la etapa (b) seguido inmediatamente de la adición de una solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, ambas en medio ácido, siendo aun mas preferente el medio ácido formado por la adición de ácido clorhídrico diluido. En una realización aun mas preferida esta etapa se realiza bajo agitación mecánica entre 75 y 95°C, con un tiempo superior a 30 minutos.

25 En otra realización preferida, la etapa (d) consiste en la separación del sólido de la dispersión mediante filtración, centrifugación, o mediante arrastre con un imán permanente o con un electroimán y su posterior secado por evaporación del agua al aire o al vacío. Y en una realización más preferida antes del secado de la etapa (d) se procede al lavado del sólido con agua o con un disolvente polar.

30 Otro aspecto de la presente invención es el material superparamagnético de la invención con propiedades de adsorción de iones cesio, obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente. Este material presenta propiedades superparamagnéticas conferidas por las nanopartículas de óxido de hierro tipo magnetita y/o maghemita asociadas al sólido inorgánico de la etapa (a) y que permiten su extracción de medios acuosos mediante aplicación de campos magnéticos. Simultáneamente el material de la invención presenta capacidad de adsorber iones cesio debido a la presencia de los hexacianoferratos de la etapa (c) igualmente asociados al sólido inorgánico, mostrando cinéticas muy rápidas, es decir de pocos minutos, cuando se emplean sólidos silícicos y silicatos de elevada superficie específica.

40 En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso del material superparamagnético de la invención con propiedades de adsorción de iones cesio descrito anteriormente, en aplicaciones en las que interese extraer o eliminar iones cesio, especialmente iones de cesio radioactivo, es decir del isótopo cesio-137, que pueden estar presentes en diversos medios.

45 Un aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención para la adsorción y extracción de iones cesio en disolución acuosa, y que además puede ser recuperado fácilmente del medio acuoso aplicando un campo magnético externo. Esta última propiedad presenta la ventaja frente a otros materiales adsorbentes de cesio que para la separación del medio acuoso no es necesario aplicar procesos convencionales de decantación, filtrado o centrifugado como ocurre con los materiales que no presentan este comportamiento superparamagnético. Además, este procedimiento de extracción puede aplicarse a sistemas abiertos como pueden ser estanques, piscinas, ríos, lagos o incluso en el mar (puertos, playas, etc.). Una ventaja importante de este procedimiento de extracción de cesio es que es igualmente operativo en presencia de otros iones metálicos como es el caso de los iones sodio, debido a la selectividad de adsorción hacia los iones cesio determinada por el hexacianoferrato, lo cual es de especial importancia para la descontaminación de cesio radioactivo presente en agua de mar. Cuando se opera sobre suelos, especialmente en el caso de suelos muy húmedos o inundables, presenta ventajas equivalentes a las anteriores en cuanto a su facilidad de recuperación.

55 Un aspecto más preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención resultante de la etapa (d) en la extracción de cesio radioactivo presente en medios acuosos, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 60
- i) Puesta en contacto del material superparamagnético de la invención anteriormente descrito con el medio que contiene iones cesio.
 - ii) Separación magnética del medio acuoso mediante aplicación de un campo magnético inducido por imanes permanentes o por electroimanes.

65 Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención en aplicaciones farmacológicas y biomédicas en las que el material sea útil en procesos de extracción, concentración y eliminación de cesio presente en organismos vivos.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material superparamagnético de la invención en el sector agroalimentario donde el material sea útil en procesos de extracción, concentración y eliminación de cesio presente en alimentos como la leche.

5 **Ejemplos**

Ejemplo 1. Material superparamagnético basado en sepiolita que incorpora simultáneamente nanopartículas de magnetita y azul de Prusia en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).

10 En primer lugar se forman las nanopartículas de magnetita utilizando el siguiente método de coprecipitación: se disuelven en 20 ml de H₂O destilada 2,43 g de FeCl₃·6H₂O (con una pureza del 99% comercializado por Sigma-Aldrich) y 1,67 g de FeSO₄·7H₂O (con una pureza del 99% comercializado por Sigma-Aldrich). Esta disolución se calienta en un baño de aceite de silicona a 90°C, con agitación mecánica convencional, utilizando un agitador de vidrio, a unos 160 rpm. Una vez estabilizada la temperatura señalada se incorpora 1,0 g del sólido inorgánico de la invención, en este caso sepiolita, suministrada por la empresa TOLSA S.A. con el nombre comercial de Pangel[®] S9, dispersada en 20 ml de H₂O destilada. Seguidamente, una vez estabilizada la temperatura a 90 °C se añaden a la dispersión 6 ml de una solución de amoníaco al 25 %, empleando el reactivo con una pureza del 28 % comercializado por Fluka, observándose que la dispersión torna a un color negro señalando la formación de partículas de magnetita. Seguidamente se incorporan a esa misma dispersión los reactivos precursores del azul de Prusia, por lo que transcurridos 5 minutos, se añaden 80 ml de una disolución 0,1 M de FeCl₃·6H₂O efectuada en una disolución 100 µM de HCl, añadiendo inmediatamente 80 ml de una disolución 0,1 M de K₃Fe(CN)₆ efectuada en una disolución 100 µM de HCl. Se mantiene la dispersión resultante bajo agitación a 90 °C durante 3 horas, recuperando la fracción sólida por medio de un imán de hierro-neodimio y procediendo seguidamente a su lavado con agua destilada hasta que las aguas de lavado sean transparentes. El sólido obtenido se deja secar 24 horas al aire a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se muele en un mortero, obteniéndose un polvo de color negro que se caracteriza como sepiolita con nanopartículas de magnetita y azul de Prusia, a partir de los datos de análisis químico elemental, espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de Rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG), microscopía electrónica de transmisión (MET), El estudio de las propiedades magnéticas a temperatura ambiente de las nanopartículas resultantes efectuado con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), señala un comportamiento superparamagnético. El sólido muestra capacidad de extracción de iones cesio presente en disolución acuosa, como se describe en otros ejemplos.

35 **Ejemplo 2. Material superparamagnético basado en gel de sílice que incorpora simultáneamente nanopartículas de magnetita y azul de Prusia en proporción relativa de masa inicial: 1/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).**

40 Se procede de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero reduciendo en este caso la proporción de sepiolita a la mitad. Como en el ejemplo precedente se comprueba que el material resultante posee simultáneamente un comportamiento superparamagnético que permite recuperar el sólido con un imán y mostrando capacidad de extracción de iones cesio en disolución, como se describe en un ejemplo posterior.

45 **Ejemplo 3. Material superparamagnético basado en gel de sílice que incorpora simultáneamente nanopartículas de magnetita y azul de Prusia en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (silicagel/magnetita/azul de Prusia).**

50 Se procede de la misma manera que en el Ejemplo 1, pero sustituyendo en este caso la sepiolita por gel de sílice (silicagel 60, tamaño de partícula 0,015-0,040 µm, para cromatografía en columna), suministrado por Merck. Como en el ejemplo precedente se comprueba que el material resultante posee simultáneamente un comportamiento superparamagnético que permite recuperar el sólido con un imán y capacidad de extracción de iones cesio en disolución, como se describe en un ejemplo posterior.

55 **Ejemplo 4. Extracción y eliminación de iones cesio en disolución 1 milimolar empleando el material superparamagnético de la invención en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).**

60 El material obtenido en el Ejemplo 1 muestra capacidad de captación de iones cesio en disolución debido a la presencia de azul de Prusia. En un vial con 20 ml se coloca una disolución 1 mM de iones cesio a la que se añaden 20,60 mg del material mencionado en el Ejemplo 1, o sea 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia) y se mantiene la mezcla en un agitador de vaivén horizontal a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación se extrae el material sólido con el Cs⁺ retenido mediante un imán permanente de hierro-neodimio. Se determina el contenido residual de Cs⁺ en la disolución inicial mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES) concluyendo que la cantidad de iones cesio extraído es de 20 g por Kg de material superparamagnético de la invención.

65

Ejemplo 5. Extracción y eliminación de iones cesio en disolución 2 milimolar empleando el material superparamagnético de la invención en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).

5 Se procede igual que en el Ejemplo 4 pero en este caso en el vial con 20 ml se coloca una disolución 2 mM de iones cesio a la que se añaden se añaden 20,84 mg del material mencionado en el Ejemplo 1, o sea 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia) y se mantiene la mezcla en un agitador de vaivén horizontal a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación se extrae el material sólido con el Cs⁺ retenido mediante un imán permanente de hierro-neodimio. Se determina el contenido residual de Cs⁺ en la disolución inicial mediante ICP-AES concluyendo que la cantidad de iones cesio extraído es de 30 g por Kg de material superparamagnético de la invención.

Ejemplo 6. Extracción y eliminación de iones cesio en disolución 5 milimolar empleando el material superparamagnético de la invención en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).

15 Se procede igual que en el Ejemplo 4 pero en este caso en el vial con 20 ml se coloca una disolución 5 mM de iones cesio a la que se añaden se añaden 20,90 mg del material mencionado en el Ejemplo 1, o sea 2/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia) y se mantiene la mezcla en un agitador de vaivén horizontal a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación se extrae el material sólido con el Cs⁺ retenido mediante un imán permanente de hierro-neodimio. Se determina el contenido residual de Cs⁺ en la disolución inicial mediante ICP-AES concluyendo que la cantidad de iones cesio extraído es de 57 g por Kg de material superparamagnético de la invención.

Ejemplo 7. Extracción y eliminación de iones cesio en disolución 2 milimolar empleando el material superparamagnético de la invención en proporción relativa de masa inicial: 1/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia).

25 Se procede igual que en el Ejemplo 5 pero en este caso se emplea el material mencionado en el Ejemplo 2, o sea 1/1/1 (sepiolita/magnetita/azul de Prusia) que se añade al vial con 20 ml de disolución 2 mM de iones cesio a la que se añaden se añaden 20,79 mg y se mantiene la mezcla en un agitador de vaivén horizontal a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación se extrae el material sólido con el Cs⁺ retenido mediante un imán permanente de hierro-neodimio. Se determina el contenido residual de Cs⁺ en la disolución inicial mediante ICP-AES concluyendo que la cantidad de iones cesio extraído es de 23 g por Kg de material superparamagnético de la invención.

Ejemplo 8. Extracción y eliminación de iones cesio en disolución 2 milimolar empleando el material superparamagnético de la invención en proporción relativa de masa inicial: 2/1/1 (silicagel/magnetita/azul de Prusia).

40 Se procede igual que en el Ejemplo 5 pero en este caso se emplea el material mencionado en el Ejemplo 3, o sea 2/1/1 (silicagel/magnetita/azul de Prusia) que se añade al vial con 20 ml de disolución 2 mM de iones cesio a la que se añaden se añaden 20,1 mg y se mantiene la mezcla en un agitador de vaivén horizontal a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación se extrae el material sólido con el Cs⁺ retenido mediante un imán permanente de hierro-neodimio. Se determina el contenido residual de Cs⁺ en la disolución inicial mediante ICP-AES concluyendo que la cantidad de iones cesio extraído es de 10 g por Kg de material superparamagnético de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material superparamagnético con propiedades de adsorción de iones cesio caracterizado porque comprende las siguientes etapas consecutivas:
 - a. Dispersión acuosa de un sólido inorgánico poroso.
 - b. Formación "in situ" de nanopartículas magnéticas tipo magnetita o maghemita en presencia de la dispersión obtenida en (a), por adición de una disolución acuosa de sales de Fe (II) y Fe (III) y una base.
 - c. Formación "in situ" del agente adsorbente de iones cesio tipo hexacianoferrato de un metal de transición en presencia de la dispersión obtenida en (b), por adición de disoluciones en medio ácido formadas por sales de un metal de transición y de un hexacianoferrato alcalino.
 - d. Separación y secado del material obtenido en la etapa (c).
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el sólido inorgánico poroso de la etapa (a) es un sólido de naturaleza inorgánica, con un tamaño de partícula comprendido entre 10 nanómetros y 50 milímetros, que se selecciona de una lista que comprende sílices y silicatos, óxidos e hidróxidos metálicos, silicoalúminas, fosfatos, aluminofosfatos, cerámicas porosas, materiales carbonosos o cualquiera de sus combinaciones.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el sólido inorgánico poroso de la etapa (a) se selecciona entre sílices naturales, sílices sintéticas, arcillas naturales o sintéticas y zeolitas naturales o sintéticas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque el sólido inorgánico poroso de la etapa (a) se selecciona entre las arcillas microfibras sepiolita o palygorskita, también conocida como atapulgita.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las nanopartículas de óxidos magnéticos tipo magnetita o maghemita de la etapa (b) se sintetizan a partir de sales de hierro que se seleccionan entre sulfatos, cloruros, nitratos o acetatos mediante coprecipitación en un medio básico acuoso formado por agua y un hidróxido que se selecciona entre hidróxido amónico, sódico, potásico, de tetrametilamonio, de tetraetilamonio o de tetrabutilamonio.
6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque las sales empleadas para sintetizar los óxidos magnéticos tipo magnetita o maghemita son cloruro de Fe (III) y sulfato de Fe (II).
7. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el hexacianoferrato de la etapa (c) se sintetiza a partir de sales de un metal de transición que se seleccionan entre Fe, Ni o Cu y de un hexacianoferrato alcalino.
8. Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado porque las sales del metal de transición empleadas para sintetizar el hexacianoferrato son cloruros de Fe (III).
9. Procedimiento según la reivindicación 7 caracterizado porque el hexacianoferrato alcalino empleado para sintetizar el hexacianoferrato del metal de transición es hexacianoferrato potásico.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 caracterizado porque las reacciones de las etapas (c) y (d) se realizan a una temperatura entre 75 y 95 °C.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 caracterizado porque el material superparamagnético resultante se recupera del medio de preparación mediante filtración, centrifugación o separación magnética.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque la separación magnética se realiza con un imán permanente o con un electroimán.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12 caracterizado porque se realiza un proceso de secado del material superparamagnético con propiedades de adsorción de iones cesio obtenido mediante evaporación del agua al aire o al vacío.
14. Material superparamagnético obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, con propiedades de adsorción de iones cesio y capacidad de ser extraído magnéticamente.
15. Uso del material superparamagnético con propiedades de adsorción de iones cesio según la reivindicación 14 en procesos de captación, retención, adsorción, extracción o eliminación de iones

cesio, sea o no radioactivo, presentes en medios acuosos de cualquier tipo, en suelos, organismos vivos o en alimentos líquidos o de tipo coloidal.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201330062

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.01.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HU, B., et al., Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 217-218, págs.85-91. Apartado: "Materials and methods".	1-15
A	JP 2012250904 A (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN et al.) 20.12.2012, (resumen) Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-15
A	KIM, B.C., et al., Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, págs.1140-1147. Apartado: "Materials and methods".	1-15
A	FU, X., et al., Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water, Microporous and Mesoporous Materials, 2011, Vol. 139, págs. 8-15. Apartado: "Materials and methods".	1-15
A	LI, G., et al., Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, págs. 277-283. Apartado: "Materials and methods".	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
06.06.2014

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J20/28 (2006.01)

H01F1/032 (2006.01)

G21F9/04 (2006.01)

C02F1/48 (2006.01)

C01C3/11 (2006.01)

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

B01J, H01F, G21F, C02F, C01C

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

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, HCAPLUS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.06.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HU, B., et al., Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium, <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2012, Vol. 217-218, págs. 85-91.	
D02	JP 2012250904 A (NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN et al.)	20.12.2012
D03	KIM, B.C., et al., Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes, <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2011, Vol. 192, págs. 1140-1147.	
D04	FU, X., et al., Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water, <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> , 2011, Vol. 139, págs. 8-15.	
D05	LI, G., et al., Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica, <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2011, Vol. 192, págs. 277-283.	

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

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de un material superparamagnético con propiedades de adsorción de iones de cesio, el material y su uso.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de un material con propiedades de adsorción de iones de cesio, que comprende azul de Prusia y diatomita embebidos en nanotubos de carbono. A diferencia del procedimiento de la invención, este procedimiento no incluye la formación "in situ" de nanopartículas magnéticas.

El documento D02 divulga un procedimiento de preparación de un material con propiedades de adsorción de iones de cesio, que comprende mezclar un complejo ciano de un metal y un óxido de este metal. A diferencia del procedimiento de la invención, este procedimiento no incluye la dispersión de un sólido inorgánico poroso. No se divulga si el compuesto obtenido es superparamagnético.

Los documentos D03 a D05 divulgan procedimientos de preparación de materiales inorgánicos porosos con partículas magnéticas embebidas y su uso en la eliminación de contaminantes (D03: mercurio, tinte orgánico y catecol; D04: azul de metileno y naranja de acridina; D05: mercurio y plomo). Ninguno de estos procedimientos incluye la formación "in situ" del agente adsorbente de iones de cesio tipo hexacianoferrato de un metal de transición, como en el procedimiento de la invención.

Tampoco sería obvio a la vista de los procedimientos divulgados llegar al procedimiento de la invención.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el procedimiento de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 13 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

En relación al material superparamagnético recogido en la reivindicación 14, definido por su procedimiento de preparación, esta reivindicación únicamente sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. En este caso, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un material superparamagnético que comprenda un sólido inorgánico poroso, nanopartículas magnéticas y un hexacianoferrato de un metal de transición.

Por lo tanto, se considera, que dicho material, así como su uso, recogido en la reivindicación 15, presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).