

(19)



República Argentina
Ministerio de Economía y Producción
Secretaría de Industria, Comercio y de la
Pequeña y Mediana Empresa
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

(11) No de Publicación:

AR 017361 A1

(41) Fecha de Publicación:

05.09.2001

(51) Int. Cl:

C01B24/45;

(12)

Solicitud de Patente Independiente

(21) No de Solicitud: **P980105184**

(71) Solicitantes: **COMISION NAC DE EN ATOMICA CNEA
[AR]**

(22) Fecha de Solicitud: **19.10.1998**

(30) Prioridad/es: **1998P105184 AR 19.10.1998**

(72) Inventor/es:

(54) **Título:**

**GEL DE FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO,
PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CESIO DE
SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO UTILIZA Y METODO DE
OBTENCION DE DICHO GEL**

(57) **Resumen:**

La invencion consiste en un gel de fosfomolibdato de amonio, novedoso por su estado en forma de gel poroso, principalmente de formas cuasi esféricas por su uso en la absorcion de cesio. Otro aspecto de la invencion consiste en un procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas mediante dicho gel de fosfomolibdato de amonio, que comprende las etapas de llevado del pH de una solucion acuosa a un valor igual o menor a 1,5

de puesta en contacto de dicha solucion con un gel de fosfomolibdato de amonio en una relacion gel/solucion igual o menor a 1/200 y una etapa de agitacion.

También se propone un método de obtencion de dicho gel que comprende las etapas de mezclado de molibdato de amonio, ácido fosforico, agua y de ácido nítrico, de uso de hidroximetil celulosa, de gelificacion por goteado del sol obtenido sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio y de lavado suave. El compuesto de la invencion, mediante su estado en forma de gel, permite obtener una mayor eficiencia en la eliminacion de cesio de soluciones acuosas. Una aplicacion de la invencion es su utilizacion en la eliminacion de cesio presente en residuos nucleares.

ANEXO

(* HOJA TECNICA *)

(19) Pais ARGENTINA

(12) Tipo de Solicitud:

Invención (A)

Primaria (1)

Adicional (2)
(Perfeccionamiento)
a la Patente N°:

(21) N° de Solicitud: _____

(11) N° de Patente: _____

98 01 051 84

(72) Inventores: **Ricardo O. KOROB**
Alejandro C. GÓMEZ CONSTENLA

(74) Agente: _____

(19) <u>AR</u>	(12) <u>AI</u>	(41) Disp.	D	M	A	
(21) <u>P980105184</u>	(22) Sol.	(24) Vig.	<u>19</u>	<u>10</u>	<u>98</u>	
(11)						
(30) <input type="checkbox"/> Prioridad	Pais N°:		D	M	A	<p><u>Intcl⁶ COIB 24/95</u> <u>621 F 9/00</u></p>

(71) Solicitante: **Comisión Nacional de Energía Atómica**

Dirección: Av. del Libertador 8250, Capital Federal. País: República Argentina

(54) Título: **"GEL DE FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO, PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CESIO DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO UTILIZA y METODO DE OBTENCIÓN DE DICHO GEL"**

(57) Resumen o palabras clave y dibujo o fórmula:

RESÚMEN

La invención consiste en un gel de fosfomolibdato de amonio, novedoso por su estado en forma de gel poroso, principalmente de formas cuasi esféricas y por su uso en la absorción de cesio.

Otro aspecto de la invención consiste en un procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas mediante dicho gel de fosfomolibdato de amonio, que comprende las etapas de llevado del pH de una solución acuosa a un valor igual o menor a 1,5; de puesta en contacto de dicha solución con un gel de fosfomolibdato de amonio en una relación gel/solución igual o menor a 1/200 y un etapa de agitación.

También se propone un método de obtención de dicho gel que comprende las etapas de mezclado de molibdato de amonio, ácido fosfórico, agua y de ácido nítrico, de espesado utilizando hidroximetil celulosa, de gelificación por goteado del sol obtenido sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio y de lavado suave.

El compuesto de la invención, mediante su estado en forma de gel, permite obtener una mayor eficiencia en la eliminación de cesio de soluciones acuosas.

Una aplicación de la invención es su utilización en la eliminación de cesio presente en residuos nucleares.

Documentos citados:

Duobor SF

ETT Aprobado

~~Subsada~~

Subsada -

11/3/99.

Nigeria

Grp
Aprobado
Subsada
11/3/99

REPUBLICA ARGENTINA (AR)



I.N.P.I.

Secretaría de Coordinación
Administ. Legal y Técnica
SOLICITUD DE PATENTE

TRM:03 DE:15
Nr:0026479
RID: 265

\$ 1000000.00
Prop. Industrial

PATENTE DE INVENCION:

CERTIFICADO DE MODELO DE UTILIDAD

Fecha de Presentación

I. Solicitante:

Acta N°:

1) Apellido y Nombre/Denominación o Razón Social:

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

2) Documento de Identidad:

Estado Civil:

Nupcias:

Nombre del Cónyuge:

3) Caja de Jubilacion o AFJP:

N° de CUIL o CUIT:

4) Inscripto en el Registro Industrial de la Nación (Decreto-Ley 19.971/72) N°

5) Domicilio Real: Av. del Libertador 8250, Capital Federal, República Argentina

Legal: el mismo.

98 01 051 84

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD DE: PATENTE DE INVENCION TRAMITE: -----

FECHA: 19/10/1998 HORA: 10:12

RESP: Particular

P19980105184

CODIGO DE BARRAS DEL EXPEDIENTE



01998010518419101012

BUSQUEDA COLA TRABAJO



P19980105184

II. Objeto

6) Título de la Invención: "GEL DE FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO, PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CESIO DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO UTILIZA Y METODO DE OBTENCIÓN DE DICHO GEL"

7) Carácter de la Patente:

a) Definitiva, por el término de 20 años

b) Adicional a la Patente N°

8) Ley 17.011 Fecha Prioridad:

Pais

N°

III. Documentación acompañada

9) Se acompaña:

a) Comprobante pago servicio requerido

b) Formulario anexo en duplicado

c) Carátula en duplicado

MINISTERIO DE ECONOMIA
OBRAS Y SERV. PUBLICOS
Administ. Legal y Técnica
Delegación de Asesoramiento

19/10/98
10:05:39
N°: 0026480
RID: 265

\$ 1000000.00
Prop. Industrial

MINISTERIO DE ECONOMIA
OBRAS Y SERV. PUBLICOS
TRAMITES

AVANCELES POR
TRAMITES

- d) Memoria descriptiva en duplicado
- e) Reivindicaciones en duplicado firmadas
- f) 2 copias de la 1° reivindicación - Resumen
- g) Dibujos en triplicado
- h) Número de planchas
- i) Reducciones
- j) Copia certificada (Ley 17.011)
- k) Documento de Cesión
- l) Dibujos informales

IV. Sociedades

10) Sociedad, representada por: Ing. Jorge Aníbal FERNÁNDEZ

quién declare bajo juramento que inviste el caracter de Representante

que su mandato se encuentra vigente y que la Sociedad se halla inscrita en

Fecha	N°	F°	Lib.	T°
-------	----	----	------	----

V. Mandato

11) Poder inscripto en: Resolución CNEA N° 60/96 Registrado en el INPI bajo N°.

Otro Registro: N°:

12) En este acto, se autoriza a:

13) Se acompaña poder - Resolución CNEA N° 60/96

14) Caja Jubilación o AFJP . N° CUIL O CUIT:

VI. Declaración:

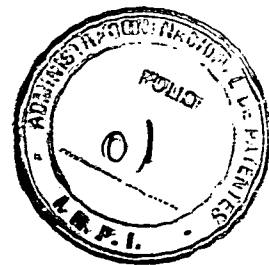
16) A los efectos del Decreto sin número del 7 de Junio de 1901 (sobre patentabilidad en el extranjero) manifiesta que el invento no ha sido patentado en el extranjero

VII. Observaciones:

(Firma del autorizado)



(Firma del solicitante)
Ing. Jorge Aníbal FERNÁNDEZ
Responsable de Patentes - CNEA



Memoria Descriptiva de la Patente de Invención

denominada

**“GEL DE FOSFOMOLIBDATO DE AMONIO,
PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR CESIO
DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO UTILIZA
y METODO DE OBTENCIÓN DE DICHO GEL”**

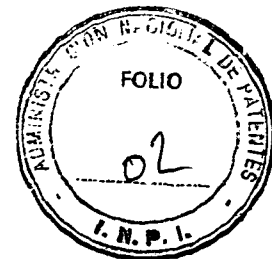
Solicitada por

**Comisión Nacional de Energía Atómica, residente en
Av. del Libertador 8250, Capital Federal, República Argentina.**

Inventores: Ricardo O. KOROB

Alejandro C. GÓMEZ CONSTENLA

Por el plazo de 20 años



La presente invención se refiere a un gel de fosfomolibdato de amonio (FMA), un Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas que lo utiliza y el método de obtención de dicho gel. La principal aplicación de la invención es la eliminación de cesio en residuos nucleares mediante el gel de fosfomolibdato de amonio.

El cesio ^{137}Cs componente de los productos originados en los procesos de fisión nuclear, es uno de los radionucleído mas perjudiciales para el medio ambiente. Emite radiación gamma de alta energía (661 keV) y permanece como nucleído peligroso durante cientos de años debido a su largo período de semidesintegración (30,4 años), causando importantes daños al medio ambiente si no se lo aísla convenientemente. Este problema se agrava debido a la alta solubilidad en medio acuoso de sus compuestos, lo que produce una rápida migración de los mismos a través de la biosfera, aumentando exponencialmente las áreas contaminadas.

Para lograr la eliminación de cesio de soluciones acuosas, las técnicas clásicas se basan en la precipitación con reactivos específicos (hexacianoferrato de potasio y titanio y hexacianoferrato de cobalto y sodio) y posterior filtración. El proceso es laborioso y no muy efectivo dejando una gran cantidad de cesio en solución. Mejores resultados se obtuvieron por métodos de intercambio iónico, pasando el líquido a tratar a través de columnas cargadas con zeolitas inorgánicas y resinas especialmente diseñadas. Aún así los factores de decontaminación no son lo suficientemente altos como para garantizar una buena eliminación. El enfoque mas novedoso es el tratamiento de las soluciones acuosas con geles de intercambiadores inorgánicos, como silicotitanatos, fosfatos de zirconio hidratado, fosfatos de titanio hidratado, y fosfatos de titanio hidratado conteniendo embebidos hexacianoferratos de sodio y cobalto que se cargan en columnas. Los resultados obtenidos mediante el uso de estos geles, no son muy confiables.

El fosfomolibdato de amonio es usado en las determinaciones cuantitativas de cesio en agua. Este método se basa en el intercambio iónico del cesio contenido en las soluciones acuosas con iones amonio

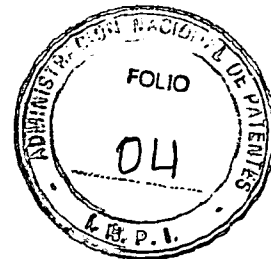


provenientes de los cristales de FMA, una reacción de alta especificidad y sensibilidad. Esta técnica es la que se usa habitualmente para medir la contaminación de cesio en los mares y ríos. Fué extensivamente usada para la determinación en agua de mar y en lácteos del cesio proveniente de la precipitación radiactiva, originada por la realización de pruebas nucleares, y recientemente para determinar contaminación luego del accidente de Chernobyl.

Considerando la notable capacidad del FMA como agente retentor del cesio en las determinaciones analíticas, como se mencionó en el párrafo anterior, se intento extrapolar su uso a la eliminación de cesio a escala industrial en los residuos provenientes de procesos de fisión nuclear. Esta tarea no presentó resultados satisfactorios debido a que la estructura cristalina del FMA consiste en agregados extremadamente finos de muy baja capacidad de decantación y filtración. En columnas de intercambio iónicos, cargadas con el mismo, se producen velocidades de flujo tan bajas que hacen poco práctica su utilización. Para solucionar este problema, se han depositado los cristales sobre diferentes soportes como asbestos, sílica-gel, etc.; o se han incluido en resinas de intercambio iónico. Estos sistemas de fijación presentaron sin embargo dos inconvenientes que disminuían notablemente su eficacia: muy baja densidad volumétrica de FMA (10 - 12 % del volumen total) y peptización de los cristales durante el proceso de intercambio.

Cuando se trabaja con sistemas decontaminantes no sólo hay que considerar el factor de decontaminación (la efectividad de separación de los contaminantes de la solución) sino también la implementación real de la operación del sistema. Si uno intentara la decontaminación por medio de cristales de fosfomolibdato de amonio de soluciones con cesio radiactivo, la estructura extremadamente fina e impermeable de los cristales haría imposible su filtración y sólo se podrían separar por centrifugación, cuyo costo de operación y de equipamiento encarecen y dificultan su producción a escala industrial.

En consecuencia, el fosfomolibdato de amonio no se utiliza en ningún



procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas y no se conoce que el FMA se produzca o se use en estado de gel para ello o algún otro uso.

La novedad de la invención consiste en un procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas mediante un gel de fosfomolibdato de amonio, en el gel de fosfomolibdato de amonio (FMA) para utilizar en el mismo, el método de obtención de dicho gel y en la utilización de dicho gel de FMA en forma de esferas porosas para eliminar cesio, por medio de un mecanismo de intercambio iónico.

El enfoque es totalmente nuevo, basándose en el uso de gel de FMA, particularmente en forma de esferas porosas de 3-4 mm de diámetro, lo que implica alta densidad volumétrica y velocidades de flujo aptas para su utilización como una resina de intercambio iónico convencional.

Una ventaja de la invención es la obtención de una mayor velocidad de intercambio y una mayor eficiencia en la eliminación de cesio de soluciones acuosas.

Otra ventaja del gel de la invención es que se puede producir con la forma física que uno desee, por ejemplo, en esferas de diámetros diferentes, o en forma de cilindros, etc. Esta versatilidad es fundamental no sólo para la obtención de una mayor velocidad de intercambio sino también porque permite diferentes diseños de equipos de separación.

Aprovechando esta propiedad se analizó la performance del gel con diferentes equipos, que utilizan un mecanismo de intercambio iónico. Primeramente se diseñó una columna de 10 cm de altura rellena con esferas de gel de 3-4 mm de diámetro obteniendose resultados satisfactorios. Para otro tipo de procesos se fabricaron canastos perforados rellenos con esferas que se sumergen dentro de la solución a decontaminar y que se desplazan con movimiento de vaiven en forma perpendicular al fondo del recipiente. De acuerdo a ello se propone como otro objeto de la invención el siguiente procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, utilizando el gel de FMA:

1. Acidificar la solución a tratar hasta alcanzar un pH igual o menor a 1,5
2. Poner en contacto el gel de FMA con la solución acidificada, mediante

cualesquiera de los dos procedimientos que se detallan a continuación:

- a) Introducir un canasto perforado conteniendo el gel de FMA en forma de esferas en el seno de la solución . Dicho canasto debe realizar un movimiento de vaivén en forma perpendicular a la base del recipiente barriendo todo el volumen del líquido a tratar mientras un agitador mantiene en circulación la masa de la solución a tratar.
- b) Pasar la solución a tratar, a través de un cartucho relleno con gel de FMA en forma de esferas u otra forma geométrica adecuada, con un caudal que se determina de acuerdo al tipo de solución.

Teniendo en cuenta los criterios mencionados, el uso del gel de fosfomolibdato de amonio supera ampliamente los resultados obtenidos con las técnicas convencionales presentando una muy buena capacidad de retención de los radionucleídos (dado que en esencia el agente intercambiador es fosfomolibdato de amonio) junto con la facilidad de operación que nos proporciona un gel cuya forma física se puede diseñar a medida.

Asimismo se desea proteger como patente el método de obtención del gel de fosfomolibdato de amonio .

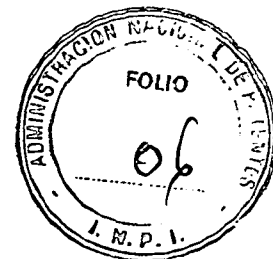
De acuerdo al estado de la técnica, cualquier método de sol-gel requiere :

1. Obtención del sol a partir de una solución sobresaturada de los reactivos, con un grado de inestabilidad tal, que luego transcurrido un período de tiempo no superior a las 24 horas la precipitación se producirá espontáneamente

2. Alta viscosidad de la solución a gelificar para la posterior obtención de un producto homogéneo.

3. Gelificación: Proceso de desestabilización del sol, ya sea mediante el agregado de un agente precipitante o desestabilizante, o por generación del mismo en la descomposición de uno de los reactivos constituyentes del sol.

El método de preparación de gel de FMA de la invención presenta las siguientes etapas con sus particularidades:



1. Mezclado de 24 gramos de molibdato de amonio con 0,2 a 1,8 ml de ácido fosfórico, 20 a 30 ml de agua y 0,7 a 1,5 ml de ácido nítrico.
2. Agregado de 0,2 a 0,8 gr de espesante (hidroximetil-celulosa) mediante agitación mecánica.
3. El sol obtenido se gotea sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio
4. Al tomar las gotas contacto con el baño se produce la gelificación en forma de esferas aplanadas.
5. Las esferas se lavan cuidadosamente con agua. Se hacen por lo menos tres lavados.
6. Las esferas lavadas se conservan en un baño de nitrato de amonio 2M hasta su utilización.

El objetivo principal del producto de fosfomolibdato de amonio de la invención es su estado en forma de gel y, mediante el mismo, la absorción de cesio.

Un segundo objetivo del compuesto de la invención es utilización de dicho gel de FMA en forma de esferas porosas para eliminar cesio, por medio de un mecanismo de intercambio iónico.

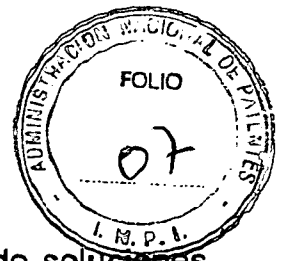
Un tercer objetivo del compuesto de la invención es, mediante su estado en forma de gel, obtener una mayor eficiencia en la eliminación de cesio de soluciones acuosas.

Otro objetivo de la invención es obtener un método de fabricación del gel de fosfomolibdato de amonio.

Un objetivo adicional de la invención es obtener un procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, utilizando el gel de FMA.

Una aplicación de la presente invención es su utilización en la eliminación de cesio presente en residuos nucleares.

Para mayor aclaración de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se explican a continuación un ejemplo de realización de la invención:



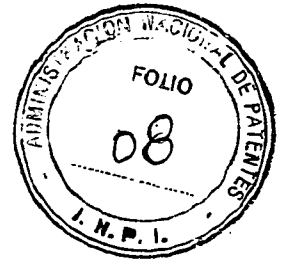
Ejemplo de realización del Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas de la invención, utilizando el gel de FMA:

La solución a tratar se acidificó hasta alcanzar un pH igual a 1,25
Se puso la solución en contacto con esferas de gel de 3 a 4 mm de diámetro de FMA en canastos perforados. Se sumergieron dentro de la solución a descontaminar y se desplazaron suavemente con movimiento de vaivén, en forma perpendicular a la base del recipiente barriendo todo el volumen del líquido a tratar mientras un agitador mantiene en circulación la masa de la solución, provocando el intercambio iónico.

Ejemplo de realización del método de preparación de gel de fosfomolibdato de amonio:

Se mezclaron en un vaso de precipitados de 100 ml, 24 gramos de FMA con 0,8 ml de ácido fosfórico, 25 ml de agua y 1,2 ml de ácido nítrico. Una vez mezclado, se agregó 0,5 gr de hidroximetil celulosa mediante agitación mecánica. El sol obtenido se goteó sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio. Al tomar las gotas contacto con el baño se produce la gelificación en forma de esferas aplanadas. Las esferas se lavan cuidadosamente con agua. Se hicieron tres lavados, obteniendo el gel de FMA para su uso según la invención.

Siguen 13 reivindicaciones en página 8.



REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva :

- 1) Gel de fosfomolibdato de amonio caracterizado porque el fosfomolibdato de amonio presenta un estado de gel poroso.
- 2) Gel de fosfomolibdato de amonio según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gel poroso, presenta formas cuasi esféricas.
- 3) Gel de fosfomolibdato de amonio, según la reivindicación 2, caracterizado porque dichas cuasi esferas de gel, poseen un diámetro de entre 1 y 8 mm.
- 4) Gel de fosfomolibdato de amonio, según la reivindicación 3, caracterizado porque dichas cuasi esferas de gel, poseen un diámetro de entre 3 y 4 mm.
- 5) Gel de fosfomolibdato de amonio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa para eliminar cesio de residuos nucleares.
- 6) Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, utilizando el gel de fosfomolibdato de amonio, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende las etapas de llevado del pH de una solución acuosa a un valor igual o menor a 1,5; de puesta en contacto de dicha solución con un gel de fosfomolibdato de amonio y de agitación suave.
- 7) Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, según la reivindicación 6, caracterizado porque en la etapa de puesta en contacto de dicha solución con el gel de fosfomolibdato de amonio, la relación gel/solución es igual o menor a 1/200.
- 8) Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque la etapa de puesta en contacto de dicha solución con dicho gel de fosfomolibdato de amonio, se realiza

introduciendo un canasto perforado conteniendo el gel en el seno de la solución, realizando el canasto un movimiento de vaivén mientras un agitador mantiene en circulación la masa de la solución a tratar.

- 9) Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque la etapa de puesta en contacto de dicha solución con dicho gel de fosfomolibdato de amonio, se realiza pasando la solución a tratar, a través de un cartucho relleno con el gel.
- 10) Procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque es usado para la eliminación de cesio en residuos nucleares.
- 11) Método de obtención del gel de fosfomolibdato de amonio de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de mezclado, espesado, gelificación por goteado del sol así obtenido y lavado suave caracterizado porque la etapa de mezclado se realiza en una proporción de 24 gramos de molibdato de amonio, 0,2 a 1,8 ml de ácido fosfórico, 20 a 30 ml de agua y 0,6 a 1,5ml de ácido nítrico.
- 12) Método de obtención del gel de fosfomolibdato de amonio, según la reivindicación 11, caracterizado porque la etapa de espesado se realiza con agitación mecánica y el espesante utilizado es hidroximetil celulosa en una proporción de 0,1 a 0,8 gr de espesante.
- 13) Método de obtención del gel de fosfomolibdato de amonio, según las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque la etapa de gelificación se realiza por goteado del sol sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio.



Ing. Jorge Anibal FERNÁNDEZ
Responsable de Patentes
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA



RESUMEN

La invención consiste en un gel de fosfomolibdato de amonio, novedoso por su estado en forma de gel poroso, principalmente de formas cuasi esféricas y por su uso en la absorción de cesio.

Otro aspecto de la invención consiste en un procedimiento para eliminar cesio de soluciones acuosas mediante dicho gel de fosfomolibdato de amonio, que comprende las etapas de llevado del pH de una solución acuosa a un valor igual o menor a 1,5; de puesta en contacto de dicha solución con un gel de fosfomolibdato de amonio en una relación gel/solución igual o menor a 1/200 y un etapa de agitación.

También se propone un método de obtención de dicho gel que comprende las etapas de mezclado de molibdato de amonio, ácido fosfórico, agua y de ácido nítrico, de espesado utilizando hidroximetil celulosa, de gelificación por goteado del sol obtenido sobre un baño de ácido nítrico-nitrato de amonio y de lavado suave.

El compuesto de la invención, mediante su estado en forma de gel, permite obtener una mayor eficiencia en la eliminación de cesio de soluciones acuosas.

Una aplicación de la invención es su utilización en la eliminación de cesio presente en residuos nucleares.