

11 OCT 1961



26 996 5

26 996 5

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 17 de Agosto de 1961, con el Núm. 269.965

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, entidad norteamericana, establecida en Germantown, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MATERIALES RADIO-
-ACTIVOS DE LA LECHE"

La presente invención se refiere a la eliminación de materias radiactivas de la leche.

La lluvia radiactiva presenta muchos problemas, -
siendo de considerable importancia el de la presencia en
la leche de cationes radiactivos que se encontraban en -
el alimento y el agua ingeridos por un animal, sea éste
vaca, cabra, oveja o yegua. Los procedimientos actualmen
te propuestos para eliminar cationes radiactivos de la -
leche tienen una o más de las siguientes desventajas: li
mitada eliminación de cationes radiactivos, impractica--

26 996 5



5 ble aplicabilidad comercial, u obtención de un producto en el cual las características físicas y de gusto de la leche han sido afectadas adversamente. El procedimiento de la presente invención combina la eficacia de eliminación de cationes radiactivos con la obtención de un producto de leche comparable al original en gusto y en características físicas y químicas.

10 Un objeto de la presente invención es el de eliminar cationes radiactivos de la leche. Otro objeto consiste en eliminar cationes radiactivos de la leche por un procedimiento que permite obtener leche de esencialmente la misma composición catiónica final, con respecto a los cationes no reactivos, que la de la leche original.

15 Otros objetos, así como una más completa comprensión del invento, se desprenden con referencia a la descripción y a las reivindicaciones que siguen.

20 En general, conforme a la presente invención, los cationes radiactivos tales como el estroncio-90, estroncio-89, bario-140 y cesio-137 se eliminan de la leche con una resina de intercambio catiónico en condiciones controladas de pH y de equilibrio de cationes no radiactivos, mediante el procedimiento que sigue: Se determinan la composición catiónica y el pH de la leche a tratar, sobre una parte alícuota representativa. Se ajusta el pH de la leche a un valor comprendido entre alrededor de 5 a 6, y de preferencia entre los límites aproximados de 5,2 a 5,4, con un ácido orgánico comestible, tal como el ácido cítrico o láctico. Se prepara una solución acuosa salina de los mismos cationes no radiactivos que se desea conservar en la leche, y en esencialmente las mis-

25

30

269965



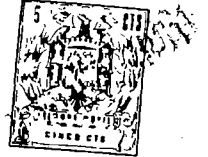
5 mas proporciones determinadas para la leche a tratar, y se ajusta esta solución esencialmente al mismo pH de la leche acidificada. Se pone en contacto con la solución acuosa catiónica una resina de intercambio de cationes, hasta que la resina queda cargada, esto es, en equilibrio con los cationes de la solución. La resina cargada se lava con agua destilada para eliminar las sales sobrantes. La leche acidificada se pone luego en contacto con la resina cargada, para eliminar de la leche los cationes radiactivos, y a continuación se ajusta el pH de la leche a su valor original, obteniéndose así un producto de gusto o sabor aceptable y esencialmente libre de cationes radiactivos.

10
15 La leche acidificada, esencialmente exenta de cationes radiactivos, puede ajustarse al pH de la leche original poniéndola en contacto con una resina de intercambio de aniones en el ciclo de hidroxilo. Por este procedimiento, el producto final de leche tiene una composición catiónica no radiactiva comparable a la de la leche original.

20
25 Un procedimiento alternativo para ajustar el pH de la leche acidificada y tratada con resinas de intercambio catiónico al pH de la leche original consiste en agregar un hidróxido alcalino, tal como hidróxido potásico, y, si bien este procedimiento da lugar a una variación en las proporciones de cationes no radiactivos del producto final, esto no va en perjuicio material de la aceptabilidad de la leche tratada.

30 En aquellos procedimientos en los que conviene emplear como materia inicial una leche acidificada, la le-

26 9965



che acidificada, esencialmente exenta de cationes radiac-
tivos, puede utilizarse bien directamente o bien con só-
lo una ligera modificación del pH.

5 El estroncio y el bario se distribuyen entre las -
fases serosa y coloidal de la leche. La parte ligada a -
la fase coloidal no se halla fácilmente accesible al in-
tercambio de iones, imponiéndose así una limitación prác-
tica a la eliminación de estos radionucleoides o radionu-
clidos por procedimientos de intercambio de iones sola-
10 mente. Merced al procedimiento de la presente invención,
esta limitación queda esencialmente superada. El aumento
en la eliminación del estroncio-90 se atribuye al acto -
de rebajar el pH de la leche, que desplaza el equilibrio
de modo que quedan más cationes de estos libres para ser
15 intercambiados cuando la leche se pone en contacto con -
la resina de intercambio catiónico. Aun cuando este pro-
cedimiento se ha ideado para vencer el problema de catio-
nes "ligados" en la leche, es eficaz también para la eli-
minación de especies iónicas "libres" tales como el ce-
20 sio-137.

Las resinas de intercambio catiónico utilizadas en
este procedimiento son del tipo del ácido sulfónico como,
por ejemplo, el ácido sulfónico nuclear o el ácido meti-
lensulfónico. Del mismo modo se consideran aplicables pa-
25 ra este procedimiento las resinas de intercambio catióni-
co del tipo del ácido carboxílico.

La leche típica contiene iones de calcio, sodio, po-
tasio y magnesio en proporciones de alrededor de 1,25, -
0,5, 1,5 y 0,125 gramos por litro respectivamente. Se ha
30 visto que cargando una resina de intercambio de cationes

26 996 5



5 con una solución acuosa que contenga apropiadas concentra-
ciones de los cationes mencionados, en condiciones que -
den óptimos fisicoquímicos para la carga, esto es, condi-
ciones de tiempo de contacto con la resina, pH y tempera-
tura, y combinaciones de las mismas, tales como las ilus-
tradas en los ejemplos, se obtiene como resultado una re-
sina cargada de cationes que elimina los cationes de es-
troncio, bario y cesio al tiempo que mantienen un equili-
brio de intercambio de cationes de calcio, sodio, pota-
sio y magnesio con la leche. Cargando la resina de inter-
cambio catiónico con estos últimos cationes a un pH ajus-
tado al de la leche a tratar, se elimina toda variación
10 del equilibrio de intercambio de cationes que pudiera --
ocurrir debido a diferencias de pH.

15 La resina de intercambio de aniones utilizada en -
este procedimiento es de carácter fuertemente básico, po-
seyendo una estructura del tipo de amonio cuaternario co-
mo, por ejemplo, de base tipo II.

20 El equilibrio catiónico obtenible entre la leche -
acidificada y la resina de intercambio catiónico cargada
se ilustra a continuación.

EJEMPLO 1

25 Se analizó por fotometría a la llama una parte ali-
cuota representativa de una partida de leche cruda, com-
pleta, viéndose que contenía calcio, potasio y sodio en
proporciones de 1,313, 1,706 y 0,438 gramos por litro --
(g/l) de leche, respectivamente. La partida de leche se
ajustó a un pH de 5,4 mediante la adición de 0,5 molar -
30 de ácido cítrico.

26 9965



5 La resina de intercambio catiónico, del tipo del -
ácido sulfónico nuclear con matriz de polistireno (Amber
lite IR-120 H, calidad para análisis, de malla 20 a 50),
fué completamente hidratada, pasada en ciclo y clasifica
10 da, y de ella se echaron 350 ml en un tubo de vidrio de
38 mm de diámetro dando una columna de resina de unos 30
centímetros de altura. La resina fué cargada fluyendo ha
cia abajo, a la temperatura ambiente (alrededor de 24°C),
a un gasto o velocidad de 25 ml/min., con una solución -
salina de cloruros mixtos que contenía 13,13, 17,06 y --
4,38 g/l, respectivamente, de cationes de calcio, pota--
sio y sodio. La resina cargada fué lavada en flujo des--
cendente con 7 litros de agua destilada, a la temperatu-
ra ambiente y con un gasto de 50 ml/min., eliminándose -
15 el exceso de solución salina.

20 La leche acidificada se pasó en flujo descendente
por la columna de resina cargada, a unos 24°C y con un -
gasto de 50 ml/min. Se tomaron como muestras los 100 úl-
timos mililitros de cada dos litros que pasaban por la -
columna. Los resultados de los análisis espectrofotomé--
tricos a la llama de estas muestras se presentan en la -
tabla I



26 9905

Tabla I

Análisis de leche respecto a calcio, potasio y sodio, antes y después de puesta en contacto con resina de intercambio catiónico.

5

Volumen pasado por la columna de resina (litros)	Análisis (gramos por litro)		
	Calcio	Potasio	Sodio
0 [■]	1,313	1,706	0,438
2	0,797	1,853	0,531
4	1,195	2,023	0,469
6	1,313	1,779	0,450
8	1,313	1,706	0,438
10	1,313	1,706	0,438
12	1,313	1,706	0,438

10

15

■ Ensayo de control en la leche original.

Los resultados indican que se estableció un intercambio de equilibrio para estos cationes al cabo de haber pasado unos 4 litros de leche por la columna de intercambio catiónico.

20

Los ejemplos 2 y 3 se presentan como ilustración del invento, pero sin la intención de que sirvan de limitación del mismo. Se empleó el estroncio-85 por conveniencia, y se considera éste equivalente, a los efectos de intercambio de iones, a otros iones de estroncio divalentes, como los de estroncio-90 y estroncio-85.

25

EJEMPLO 2

Se preparó una columna de intercambio de cationes exactamente como se describe en el ejemplo 1. A una can-

30

26 9965



5 tidad de leche cruda y entera con un contenido de calcio, potasio y sodio como la del ejemplo 1, se le agregó 1,5 μC (microcurie) de $\text{Sr}^{85}\text{Cl}_2$ (CF) por litro de leche. La leche que contenía el estroncio radiactivo fué batida --
10 completamente y dejada en reposo a 5°C durante 72 horas para que el estroncio agregado alcanzara una distribu---
 ción entre las fases serosa y coloidal de la leche en --
 las mismas proporciones en que se encuentra en una leche clasificada "in vivo", ajustándose luego su pH a 5,4 con
15 una solución 0,5 molar de ácido cítrico.

 La leche acidificada se hizo pasar por la columna de resina de intercambio catiónico cargada, a la tempera
20 tura ambiente (unos 24°C) a razón de 50 ml/min. De cada dos litros pasados por la columna se recogieron los últi
15 mos 100 ml como muestra.

 Se determinaron las emisiones de rayos gamma de es
25 troncio-85 para unas muestras de control (tomadas antes de pasar por la resina de intercambio de cationes), unas muestras de fondo, y para cada muestra de leche pasada --
20 por la columna. Para efectuar estas determinaciones se --
 introducían con pipeta 4 ml de leche en un tubo de ensa--
 yo de 16 mm de diámetro, colocando luego el tubo en el --
 hueco de un conjunto detector de destellos de $\text{NaI}(\text{T}_h)$ --
25 con cristal (Nuclear-Chicago, modelo Ds-XT2W0), electrónicamente acoplado a un analizador contador de rayos --
 gamma (Nuclear-Chicago, modelo 132A).

 Se efectuaron determinaciones por triplicado, y el resultado medio de la eliminación de radiactividad es el presentado en la Tabla II.



239205110

Tabla II

Eliminación de Estroncio-85 de la leche

	<u>Leche pasada por la columna (litros)</u>	<u>Eliminación de estroncio-85 (%)</u>
5	0 (control)	0
	2	92
	4	92
	6	92
10	8	92
	10	92
	12	92
	14	90
	16	80
15	18	72

20 La resina de intercambio catiónico eliminó el 92% del estroncio hasta que pasaron 12 litros de leche por la columna. El subsiguiente descenso de la efectividad se debe a haberse agotado la resina de intercambio de ca tiones.

EJEMPLO 3

25 Se obtuvo leche clasificada "in vivo", de una vaca Holstein que recibió un milicurie de estroncio radiactivo por día, administrado oralmente en una solución de ni-
trato de estroncio en una cápsula de gelatina. La leche de esta vaca, que daba al ensayo 1,1 μ c de estroncio-85 por litro, fué tratada conforme se describe en el ejem-
30 plo 2. Los cálculos basados en las determinaciones de --



emisión de rayos gamma de la leche antes y después de pa-
sar por una columna de resina de intercambio catiónico -
cargada, pusieron de manifiesto que de la leche acidifi-
cada se eliminó del 90% al 92% del estroncio-85.

5 El ejemplo que sigue se incluye para poner de re-
lieve el efecto del procedimiento de esta invención so-
bre el sabor de la leche, una vez vuelta ésta a su pH ori-
ginal.

10 EJEMPLO 4

Se prepararon cuatro columnas de intercambio ióni-
co, A, B, C y D, cargando cada una con una solución acu-
sa que contenía 37 gramos de CaCl_2 , 31,1 gramos de KCl,
11,5 gramos de NaCl y 5 gramos de MgCl_2 por litro. Se --
15 ajustó el pH de la solución de carga, para cada columna
A, B, C y D, a 5,4, 5,8, 6,2 y 6,6, respectivamente. La
solución salina excedente se eliminó por lavado con agua.
Se dividió una cantidad de leche cruda entera (pH=6,68)
en cuatro lotes o partidas, A, B, C y D. La partida A --
20 fué ajustada a un pH de 5,4, la partida B a un pH de --
5,8 y la partida C a un pH de 6,2 con ácido cítrico 0,5
molar. No se alteró el pH de la partida D. De cada lote
se tomaron muestras antes y después de ponerlo en con-
tacto con la resina de intercambio catiónico. Las mues-
25 tras recogidas antes del contacto con la resina (excepto
la muestra D) fueron neutralizadas al pH original por con-
tacto con una resina de intercambio de aniones del ciclo
hidroxílico. Después de puestas en contacto con la resi-
na de intercambio catiónico, las partidas A, B y C se di-
30 vidieron en dos subpartidas. Una subpartida de cada, se

26 9965



5 neutralizó con resina de intercambio aniónico como más -
arriba se indica, y la otra por la adición directa de -
KOH 0,5 molar. La partida D no necesitó neutralización -
alguna antes ni después del contacto con la resina catiónica. La resina utilizada para la neutralización de in-
tercambio aniónico fué eliminada por filtración. Todas -
10 las muestras fueron pasterizadas a 62,8°C durante 30 mi-
nutos y sometidas a un jurado de degustación formado por
diez jueces expertos. Servía de control una muestra de -
la leche de la partida D original (que no había tenido -
contacto con la resina). Las puntuaciones de sabor figu-
ran en la tabla III. El sistema de puntuación utilizado
era una modificación del aprobado por la American Dairy
15 Science Association (Asociación americana de ciencias --
lácteas) para enjuiciar la leche.

Tabla III

Efecto del contacto de la leche con resinas de intercambio iónico sobre la puntuación en sabor

Partida	pH	Contacto con resina de intercambio de cationes	Método de restablecimiento del pH original	Puntuación media de sabor
A	5,4	no	Resina de intercambio aniónico	35,5
B	5,8	no	id.	36,0
C	6,2	no	id.	36,2
D	6,68	no	Ninguno	36,2
A	5,4	sí	Resina de intercambio aniónico	36,0
A	5,4	sí	Adición de KOH	35,8
B	5,8	sí	Resina de intercambio aniónico	36,0
B	5,8	sí	Adición de KOH	35,9
C	6,2	sí	Resina de intercambio aniónico	35,2
C	6,2	sí	Adición de KOH	35,6
D	6,68	sí	Ninguno	36,1

26 9935



26 996 5



Los datos indican que la calidad organoléptica de la leche tratada mediante este procedimiento es comparable a la de la leche completa normal pasteurizada.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 19 de Enero de 1961, bajo el número - 83850, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la separación de núclidos radioactivos catiónicos de la leche, que comprende - determinar el pH y la composición catiónica de la leche, ajustar la leche a un pH en la gamma de 5 a 6 con un ácido orgánico comestible, poner en contacto una resina de permutación catiónica con una solución salina acuosa de cationes no radioactivos en proporciones sustancialmente iguales a las determinadas por la leche a tratar y a un pH que es sustancialmente el mismo que el de la leche -- acidificada hasta que se carga la resina, lavar el exceso de sales de la resina cargada, poner en contacto la leche con la resina cargada para eliminar cationes radioactivos de la leche mientras que los cationes no radioactivos permanecen en equilibrio entre la leche y la resina cargada, y devolver la leche a su pH original para --

26 9905



dar un producto lácteo de sabor aceptable esencialmente libre de radionúclidos.

5 2º.- Un procedimiento para la eliminación de radionúclidos catiónicos de la leche, que comprende determinar el pH y la composición catiónica de la leche, ajustar la leche a un pH en la gamma de 5 a 6 aproximadamente con un ácido orgánico comestible, poner en contacto una resina de cambio catiónico con una solución salina acuosa de cationes no radioactivos en proporciones que son sustancialmente las mismas determinadas para la leche a tratar y a un pH sustancialmente igual al de la leche acidificada hasta que es cargada la resina, lavar el exceso de sales de la resina cargada, poner en contacto la leche con la resina cargada para separar cationes radioactivos de la leche, mientras que los cationes no radioactivos permanecen en equilibrio, entre la leche y la resina cargada, poner en contacto la leche, de la cual han sido separados los cationes radioactivos con una resina aniónica en el ciclo hidroxilo para restaurar el pH de la leche sustancialmente al de la leche original, creando así un producto lácteo que está esencialmente libre de radionúclidos y que tienen una composición catiónica no radioactiva que es, sustancialmente, la de la leche antes del tratamiento.

10 15 20 25 30 3º.- Un procedimiento para la eliminación de radionúclidos catiónicos de la leche, que comprende determinar el pH y la composición catiónica de la leche, ajustar la leche a un pH en la gamma de 5 a 6 aproximadamente con un ácido orgánico comestible, poner en contacto una resina de cambio catiónico con una solución salina

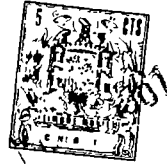


acuosa de cationes no radioactivos en proporciones que son sustancialmente las mismas determinadas para la leche a tratar y a un pH que es sustancialmente el de la leche acidificada hasta que se carga la resina, lavar de la resina cargada las sales en exceso, poner en contacto la leche con la resina cargada para eliminar de la leche cationes radioactivos, mientras los cationes no radioactivos permanecen en equilibrio entre la leche y la resina cargada y añadir hidróxido potásico a la leche para ajustar el pH al de la leche original para dar una leche de sabor aceptable esencialmente libre de radionúclidos.

4º.- Un procedimiento para la eliminación de radionúclidos catiónicos de la leche, que comprende determinar el pH y la composición catiónica de la leche, ajustar la leche a un pH en la gamma de 5 a 6 aproximadamente con un ácido orgánico comestible, poner en contacto una resina de cambio catiónico con una solución salina acuosa de cationes no radioactivos en proporciones sustancialmente iguales a las determinadas para la leche a tratar y a un pH que es sustancialmente el de la leche acidificada hasta que se carga la resina, lavar de la resina cargada el exceso de sales y poner en contacto la leche con la resina cargada para eliminar cationes radioactivos de la leche mientras los cationes no radioactivos permanecen en equilibrio entre la leche y la resina cargada para dar un producto lácteo acidificado esencialmente libre de radionúclidos y que tiene una composición catiónica no radioactiva que es sustancialmente la de la leche antes del tratamiento.

5º.- Un procedimiento para la separación de mate-

26 9965



riales radio-activos de la leche.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 11 de Mayo de 1961

[Handwritten signature]

G.D.S.