



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00754**

(22) Data de depozit: **23/10/2015**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2016** BOPI nr. **6/2016**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,  
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:  
• **LUPA LAVINIA, INTR. MART.S.EWINGER  
NR. 6, BL. C4, AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **NEGREA PETRU, ALEEA CRISTALULUI  
NR. 14, ET.1, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **NEGREA ADINA, ALEEA CRISTALULUI  
NR. 14, AP. 5, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **CIOPEC MIHAELA,  
STR. MART. MARIUS CIOPEC NR. 20,  
SC. B, AP. 14, TIMIȘOARA, TM, RO;**  
• **VODA RALUCA, STR. BABA DOCHIA,  
BL. D1, SC. A, AP. 15, ET. 3, TIMIȘOARA,  
TM, RO**

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE A RADIONUCLIZILOR DIN  
SOLUȚII APOASE UTILIZÂND SUPTURI SOLIDE  
IMPREGNATE CU LICHIDE IONICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de îndepărtare a radionuclizilor din soluții apoase. Procedeu conform invenției constă în obținerea unui material adsorbant, prin impregnarea unor suporturi solide, organice sau anorganice, cu lichide ionice pe bază de fosfoniu sau

imidazoliu, prin ultrasonare, și utilizarea acestuia pentru decontaminarea soluțiilor apoase cu conținut de până la 500 ppm radionuclizi, în regim static sau dinamic.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



24

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2015 00757</u>
Data depozit <u>23-10-2015</u>

## PROCEDEU DE INDEPARTARE A RADIONUCLIZILOR DIN SOLUTII APOASE UTILIZAND SUPTURI SOLIDE IMPREGNATE CU LICHIDE IONICE

Inventia se refera la o metoda de indepartare a radionuclizilor din solutii apoase, prin adsorbție, utilizand ca materiale adsorbante diferite suporturi solide impregnate cu lichide ionice. Impregnarea suporturilor solide cu lichide ionice se realizeaza printr-o noua metoda eficienta si anume ultrasonarea urmata de uscare prin evaporare sub vacuum.

Este cunoscut faptul ca pana in prezent indepartarea radionuclizilor din solutii apoase s-a realizat utilizand extractia cu solventi. In ultimii ani cercetatorii s-au concentrat pe utilizarea lichidelor ionice ca mediu de separare a radionuclizilor din solutii apoase in locul utilizarii solventilor organici. Lichidele ionice au proprietati atractive ca: stabilitate chimica si termica, non-inflamabilitate si non-volatilitate, conductivitate ionica ridicata, prezinta o buna selectivitate, sensibilitate și reproductibilitate fata de extractia metalelor, si in cazul indepartarii radionuclizilor stabilitate la radioactivitate [1-5]. Cu toate acestea utilizarea lichidelor ionice in extractia lichid-lichid pentru indepartarea radionuclizilor din solutii apoase prezinta anumite dezavantaje ca de exemplu: utilizarea unei cantitati ridicate de lichide ionice, descompunerea lichidelor ionice in apa ceea ce duce la pierderea lichidelor ionice, viscozitate ridicata ce conduce la o dizolvare si o difuzie nefavorabila, dificultati de separare si recuperare si zona de interfata scazuta [6-8]. Din acest motiv s-a preferat utilizarea extractiei solid-lichid.

Patentul CA 1090018 A1 propune adsorbția radionuclizilor din ape contaminate utilizand ca adsorbant chitina. Dupa adsorbție inventatorii propun fie incinerarea, fie tratarea cu acizi, astfel ca materialul adsorbant nu poate fi recuperat si recirculat in proces. In inventia US 20150004674 A1 decontaminarea apelor cu continut de radionuclizi se realizeaza prin adsorbție pe microalge. In acest caz trebuie sa se gaseasca microalgele care au afinitate pentru indepartarea ionilor metalici radioactivi, si deasemenea exista posibilitatea degradarii si pierderii proprietatilor adsorbante ale microalgelor utilizate. Invențiile US 6531064 B1 si WO 2011154059 A1 prezinta ca metoda de indepartare a radionuclizilor din ape adsorbția pe zeolit, iar in al doilea caz co-precipitarea impreuna cu ionii de fier si mangan prezenti in ape. Aceste metode pot fi aplicate doar pentru ape cu un continut scazut de radionuclizi.

Problema pe care o rezolva prezenta inventie este procedeul de indepartare a radionuclizilor ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{n+}$ ,  $Cs^{+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Tl^{n+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Eu^{+}$ ,  $Nd^{+}$ , etc) din solutii apoase utilizand ca materiale adsorbante suporturi solide impregnate cu

lichide ionice, eliminand in acest fel dezavantajele utilizarii extractiei lichid-lichid deoarece se realizeaza o extractie solid-lichid, iar utilizarea ca materiale adsorbante a suporturilor solide impregnate cu lichide ionice combina atat avantajele lichidelor ionice cat si proprietatile suporturilor solide. Materialele utilizate obtinute pot fi utilizate in procesul de indepartare a radionuclizilor din solutii apoase cu continut de radionuclizi de ordinul ppb pana la 500 ppm. Indepartarea radionuclizilor din solutii apoase prin adsorbție pe suporturi solide impregnate cu lichide ionice se poate face fie prin agitare - regim static, fie in regim dinamic - pe coloana.

In scopul impregnării lichidelor ionice pe suporturi solide sunt cunoscute mai multe procedee ca de exemplu: metoda uscata de impregnare, incapsularea, metoda sol-gel, metoda chimica de imobilizare [9-15]. Inventia US 7943543 B1 cu titlul "Ionic liquid-solid-polymer mixed matrix membranes for gas separations" propune obtinerea unor membrane mixte de polimeri si lichide ionice utilizate pentru separarea gazelor. Membranele se obtin prin amestecul solutiei polimerice cu lichidul ionic prin agitare si ultrasonare pentru indepartarea bulelor de aer, si urmate de un proces de uscare de 24 de ore la temperatura camerei, apoi 24 de ore la 110 °C, apoi 24 de ore la temperatura camerei si din nou 24 de ore la 150 °C, sub vacuum. In inventia cu nr. CA 2388805 A1 se obtin suporturi solide prin imobilizarea lichidelor ionice, ce sunt utilizate ulterior ca si catalizatori. In acest caz pentru obtinerea suporturilor solide impregnate cu lichide ionice se utilizeaza un distilator, suportul solid si lichidul ionic fiind agitate timp de 16 h la 95 °C, dupa care solventul este evaporat la 135 °C. Solidul este extras utilizand un aparat Soxhlet timp de 24 de ore prin fierbere cu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> si uscat sub vacuum. Toate aceste metode necesita un timp indelungat de obtinere a suporturilor solide impregnate cu lichide ionice si sunt ineficiente din punct de vedere economic.

O alta problema pe care o rezolva inventia este impregnarea lichidelor ionice pe suporturi solide prin ultrasonare urmata de uscare prin evaporare sub vacuum utilizand un rotavapor, eliminand in acest fel dezavantajele metodelor mentionate anterior.

Procedeeul conform inventiei este un procedeu de indepartare a radionuclizilor (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>n+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Tl<sup>n+</sup>, La<sup>3+</sup>, Eu<sup>+</sup>, Nd<sup>+</sup>, etc) din solutii apoase utilizand ca materiale adsorbante suporturi solide impregnate cu lichide ionice, caracterizat prin aceea ca se utilizeaza o metoda de impregnare a lichidelor ionice pe suportul solid ce necesita un timp scurt de preparare si ce duce la obtinerea unor materiale adsorbante cu caracteristici superioare in procesul de adsorbție a radionuclizilor din solutii apoase. Impregnarea lichidelor ionice pe suporturi solide se realizeaza prin ultrasonare la un timp cuprins intre 10-30 de minute, la o amplitudine intre 20-100% si o temperatura de 20-40 °C. Uscarea se realizeaza prin evaporare sub vacuum utilizand un rotavapor la un timp de

evaporare cuprins între 5-45 de minute, o viteză de rotație cuprinsă între 50-200 rpm, o temperatură de evaporare cuprinsă între 20-50 ° C și o presiune a vacuumului cuprinsă între 50-300 mbar. Se utilizează cantități mici de lichide ionice, se evită pierderea lichidelor ionice în mediul apos, se combină avantajele lichidelor ionice cu proprietățile suporturilor solide utilizate, materialele adsorbante putând fi regenerare.

Procedeul de obținere a suporturilor solide impregnate cu lichide ionice este caracterizat prin aceea că se pot utiliza atât suporturi solide organice cât și suporturi solide anorganice (suporturi organice ca de exemplu: rășină Dowex, Amberlite XAD7, Eter Coroană – dibenzo-18-Crown-6, stiren-divinil benzen funcționalizat cu grupări fosfonice, chitosan etc, suporturi anorganice: silica și florisil) impregnate cu diferite lichide ionice (pe baza de fosfoniu, exemplu: clorura de trihexiltetradecil fosfoniu, azotatul de trihexiltetradecil fosfoniu, și pe baza de imidazoliu exemplu: clorura de 1 etil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 etil 3 metil imidazoliu, clorura de 1 butil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 butil 3 metil imidazoliu, clorura de 1 hexil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 hexil 3 metil imidazoliu, tetrafluoroborat de 1 octil 3metil imidazoliu, hexafluorofosfat de 1 butil 3metil imidazoliu, etc.) utilizând ca metodă de impregnare ultrasunetele și uscarea prin evaporare sub vid, utilizând un rotavapor. Această metodă de impregnare este caracterizată prin aceea că necesită un timp scurt de obținere a materialului adsorbant, fiind eficientă atât din punct de vedere economic precum și din punct de vedere al proprietăților adsorbante a materialelor obținute. Adsorbantii obținuți pot fi utilizați pentru decontaminarea apelor cu conținut de radionuclizi de diferite concentrații rezultate din multe surse (ca de exemplu: ape de adâncime, ape de mină, fluxurile de deseuri apoase generate în industria nucleară, de la reactoare nucleare, centrale atomo-electrice, concentrarea uraniului, de la explozii nucleare, din diferite zone contaminate etc.).

“Procedeul de îndepărtare a radionuclizilor din soluții apoase utilizând suporturi solide impregnate cu lichide ionice”, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea suporturilor solide impregnate cu lichide ionice, utilizând ultrasunetele și uscarea prin evaporare sub vacuum (utilizând un rotavapor), cu proprietăți adsorbitive ridicate în procesul de îndepărtare a radionuclizilor din soluții apoase, atât în cazul utilizării acestora în regim static cât și în regim dinamic;
- Utilizarea unui timp scurt de preparare a suporturilor solide impregnate cu lichide ionice;
- Utilizarea unor cantități mici de lichide ionice;
- Combinarea avantajelor lichidelor ionice cu proprietățile suporturilor solide utilizate;

- Obținerea unei distribuții uniforme a particulelor de lichid ionic pe suprafața solidului și o impregnare în interiorul solidului astfel încât are loc evitarea pierderii lichidelor ionice în mediul apos;
- Posibilitatea de regenerare a adsorbantilor utilizați;
- Posibilitatea utilizării suporturilor solide impregnate cu lichide ionice pentru decontaminarea apelor cu conținut variat de radionuclizi (de la concentrații de ordinul ppb până la concentrații de 500 ppm).

În continuare se prezintă două exemple de realizare a invenției:

“Procedul de îndepărtare a radionuclizilor din soluții apoase utilizând suporturi solide impregnate cu lichide ionice” conform invenției presupune mai întâi obținerea materialului adsorbant prin impregnarea suporturilor solide (atât suporturi organice ca de exemplu: rășină Dowex, Amberlite XAD7, Eter Coroană – dibenzo-18-Crown-6, stiren-divinil benzen funcționalizat cu diferite grupuri fosfonice, chitosan etc, cât și suporturi anorganice: silica și florisil) cu diferite lichide ionice pe baza de fosfoniu, exemplu: clorura de trihexiltetradecil fosfoniu, azotatul de trihexiltetradecil fosfoniu, și pe baza de imidazoliu exemplu: clorura de 1 etil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 etil 3 metil imidazoliu, clorura de 1 butil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 butil 3 metil imidazoliu, clorura de 1 hexil 3 metil imidazoliu, azotatul de 1 hexil 3 metil imidazoliu, tetrafluoroborat de 1 octil 3metil imidazoliu, hexafluorofosfat de 1 butil 3metil imidazoliu, etc.) și apoi utilizarea acestora în procesul de îndepărtare a radionuclizilor ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{n+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{n+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{+1}$ ,  $\text{Nd}^{+1}$ , etc) din soluții apoase de concentrații diferite, atât în regim static cât și în regim dinamic.

#### Exemplul 1

- a. Obținerea suportului solid Florisil impregnat cu tetrafluoroborat de 1-octil-3metil imidazoliu ( $\text{Omim BF}_4$ ) astfel:
  - a1. într-un Erlenmeyer se introduce lichidul ionic și se dizolvă în acetona în raport de 0,1 g la 5 mL solvent. Peste această soluție se adaugă suportul solid astfel încât să avem un raport 0,1g lichid ionic la 1g suport solid;
  - a2. se supune ultrasonării suspensia timp de 10 minute la o amplitudine de 100 % și temperatura de 25°C;
  - a3. se usucă suportul solid impregnat prin evaporarea solventului sub vacuum utilizând un rotavapor timp de 30 de minute, la o temperatură de 40°C, utilizând 200 de rotații pe minut și o presiune a vacuumului de 200 mbar;
- b. Adsorbția  $\text{Tl}^+$  din soluții apoase utilizând ca material adsorbant Florisilul impregnat cu  $\text{OmimBF}_4$  utilizând metoda statică astfel:
  - b1. s-a variat raportul solid:lichid, între 0,025 g și 0,5 g de suport solid impregnat și 25 mL soluție cu conținut de 10 mg/L  $\text{Tl}^+$ , utilizând un timp de agitare de 2 ore;

- b2. s-a determinat influenta concentratiei initiale a ionilor de  $Tl^+$  (5-50 mg/L), la un raport de 0,1 g suport solid impregnat si 25 mL solutie  $Tl^+$ , la un timp de agitare de 2 ore;
- b3. s-a determinat influenta timpului de agitare intre 30-240 min, utilizand un raport de 0,1 g suport solid impregnat si 25 mL solutie  $Tl^+$  de concentratie 10 mg/L;
- b4. indepartarea  $Tl^+$  din solutie apoasa s-a realizat obtinandu-se o capacitate de adsorbție a Florisilului impregnat cu OmimBF<sub>4</sub> de 8,9 mg/g la un raport S:L 0,1 g :25 mL si un timp de agitare de 2 ore.

### Exemplul 2

- a. Obținerea suportului solid Florisil impregnat cu clorura de trihexil tetradecil fosfoniu (Cyphos IL-101) astfel:
- a1. impregnarea suportului solid s-a realizat prin ultrasonare timp de 10 minute la o amplitudine de 100% si un raport suport solid : lichid ionic de 1 g : 0,1 g, si temperatura camerei 25°C;
- a2. inainte de impregnare lichidul ionic a fost dizolvat in acetona in raport de 0,1 g la 5 mL solvent;
- a3. suspensia obtinuta in urma impregnării a fost uscata utilizand un rotavapor timp de 10 minute, o presiune a vacuumului de 200 mbar, o viteza de rotatie de 200 rpm la o temperatura de 40°C.
- b. Utilizarea Florisilului impregnat cu Cyphos IL-101 in procesul de indepartare a ionilor de  $Sr^{2+}$  din solutii apoase in regim dinamic astfel:
- b1. adsorbția ionilor de  $Sr^{2+}$  pe Florisil impregnat cu Cyphos IL-101 s-a realizat utilizand o coloana de sticla cu diametrul de 2 cm si inaltimea de 20 cm.
- b2. s-a determinat influenta debitului de alimentare (3 mL/min, 5 mL/min si 7 mL/min) utilizand o solutie de concentratie 20 mg/L  $Sr^{2+}$ ;
- b3. s-a determinat influenta inaltimei stratului adsorbant (2, 3 sau 5 cm);
- b4. s-a determinat influenta concentratiei initiale a ionilor de  $Sr^{2+}$  din solutie (20, 35 si 50 mg/L);
- b5. toate experimentele s-au desfasurat la temperatura camerei si la un pH al solutie cu continut de  $Sr^{2+}$  cuprins intre 2,5-2,8;
- b6. s-a determinat influenta altor cationi prezenti in solutie ca de exemplu  $Ca^{2+}$  si  $K^+$ ;
- b6. in cazul utilizării unui debit de alimentare de 3mL/min, la o densitate a suportului solid impregnat cu lichid ionic din coloana de 0,82 g/cm<sup>3</sup>, o concentratie a ionilor de  $Sr^{2+}$  de 20 mg/L si o concentratie a ionilor straini ( $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ) mai mica sau egala cu concentratia ionilor de  $Sr^{2+}$  s-a obtinut o capacitate maxima de adsorbție a ionilor de  $Sr^{2+}$  per g de Florisil impregnat cu Cyphos IL-101 de 39 mg/g.

## REVENDICARI

1. Procedeu de indepartare a radionuclizilor ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{n+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{n+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{+1}$ ,  $\text{Nd}^{+}$ ) din solutii apoase utilizand ca materiale adsorbante suporturi solide impregnate cu lichide ionice **caracterizat prin aceea** ca materialele adsorbante utilizate pot fi aplicate la indepartarea radionuclizilor din diferite surse (ca de exemplu: ape de adancime, ape de mina, fluxurile de deseuri apoase generate in industria nucleara, de la reactoare nucleare, centrale atomo-electrice, concentrarea uraniului, de la explozii nucleare, diferite zone contaminate) de diferite concentratii (variind de la ordinul ppb pana la 500 ppm), atat in regim static cat si in regim dinamic.
2. Procedeu de obtinere a suporturilor solide (atat organice: rășină Dowex, Amberlite XAD7, Eter Coroană – dibenzo-18-Crown-6, stirene-divinil benzen functionalizat cu diferite grupari fosfonice, chitosan etc, cat si suporturi anorganice: silica si florisil) impregnate cu diferite lichide ionice (pe baza de fosfoniu si pe baza de imidazolium), **caracterizat prin aceea** ca se utilizeaza ca metoda de impregnare ultrasonarea, urmata de uscare prin evaporare sub vacuum.