



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00097

(22) Data de depozit: 25/02/2020

(41) Data publicării cererii:  
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI  
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• RADA SIMONA, STR.BIBLIOTECII NR.10,  
SC.1, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• DEHELEAN ADRIANA, STR.MEHEDIŢI,  
NR.26-28, SC.1, AP.3, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO

(54) PROCEDU DE PREPARARE, ÎNGLOBARE ȘI APLICARE  
A DEȘEURILOR RADIOACTIVE ÎN STICLE PE BAZĂ  
DE B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare a deșeurilor radioactiv. Procedeu, conform invenției, constă în etapa de preparare a unor materiale vitroase pe bază de trioxid de bor-oxid de plumb (II) din materiale de start: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, PbO, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, sub formă de pulbere de puritate 99,5%, prin tehnica subrăcirii topiturii, la temperatura 700°C, în raport molar PbO:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4:1, respectiv, la temperatura de 1000°C, în raport molar PbO:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1:4, rezultând o matrice vitroasă de

tip 4PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectiv, 4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO, dopată cu ioni de samariu, respectiv, ioni de terbiu și imobilizarea contaminanților volatili și a unei cantități ridicate de deșeu radioactiv prin încapsulare, rezultând un produs stabilizat cu aplicații ca material luminiscent.

Revendicări: 3  
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 222 00 97  
Data depozit 25-02-2020

51.

**RADA SIMONA, DEHELEAN ADRIANA**

**PROCEDEU DE PREPARARE, ÎNGLOBARE ȘI APLICARE**

**A DEȘEURILOR RADIOACTIVE ÎN STICLE PE BAZĂ DE B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO**

Invenția se referă la o metodă de preparare, încapsulare și aplicare a noilor sticle pe bază B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO ca alternativă pentru imobilizarea deșeurilor radioactiv și valorificare a produșilor rezultați ca materiale luminescente.

Problema eliminării deșeurilor nucleare constă în radioactivitatea înaltă a unor radioizotopi precum: <sup>235</sup>U având timpul de înjumătățire de 703 milioane de ani, <sup>239</sup>Pu cu timpul de înjumătățire de 24200 de ani, produsele de fisiune cu durată scurtă de viață, cum ar fi <sup>90</sup>Sr și <sup>137</sup>Cs care produc căldură prin dezintegrare radioactivă și modifică compoziția chimică a formei de deșeu în primii ani de depozitare și izotopii extrem de volatili, precum <sup>131</sup>I și <sup>99</sup>Tc [1]. Prin urmare aceste deșeuri trebuie izolate de biosferă pentru mii sau milioane de ani, până când s-au dezintegrat atât de mult încât nu mai prezintă nici un pericol.

Numeroase cercetări s-au îndreptat spre dezvoltarea de noi materiale, forme și tehnologii care să prezinte performanțe deosebite [2-5] în ceea ce privește protecția împotriva radiațiilor, durabilitate, rezistență chimică la coroziune, factori esențiali ce trebuie luați în considerare pentru a împiedica dispersia materialului radioactiv în mediul înconjurător și pentru a oferi o protecție bună. Cele mai practicate metode de imobilizare a deșeurilor radioactive includ solidificarea deșeurilor radioactive în ciment, bitum, sticlă, ceramici, etc.

Sticla a devenit materialul preferat pentru imobilizarea unei game largi de materiale radioactive datorită abilității structurii sticlei de a găzdui și imobiliza diferite tipuri de radionuclizi prezenți în deșeurile înalte radioactiv și capacității acestora de a păstra aceste specii periculoase în structura sa, lucru reflectat în durabilitatea sa chimică excelentă în timp și rezistența la coroziune [6, 8].

Imobilizarea prin procedeul de obținere a sticlei rămâne de interes în managementul deșeurilor radioactive [6-9] datorită: i) tehnologiei simple de producție, cu cost și timp redus; ii) durabilității chimice ridicate care permite stabilitate în medii corozive pentru mii și chiar milioane de ani - sticlele ca materiale amorfe sunt printre materialele cele mai vechi de pe pământ iar descoperirile arheologice indică urme de alterare cu totul neglijabile ale acestora în

timp [10]; iii) structurii potrivite, fiind un "bun solvent" deoarece sticla prezintă abilitatea de a acomoda nu numai un număr foarte mare de elemente aflate în compoziția deșeurilor ci și o variație largă a compoziției acestora [11]; iv) stabilității termice ridicate deoarece se pot obține la temperaturi joase iar produsul final păstrează această caracteristică. Stabilitatea termică este puțin afectată dacă datorită răcirii sau a căldurii generate de descompunerea radionuclizilor pot apărea separări de faze sau cristalizări; v) stabilitatea chimică este cea mai importantă caracteristică a sticlei, ea variind în funcție de timp, temperatură, pH-ul soluției, compoziție, presiune, efectele radiației, etc.

Astăzi în lume se folosesc două tipuri de sticle pentru imobilizarea deșeurilor radioactive: sticla borosilicată similară sticlei Pyrex (în Vest) și sticla fosfatică (în Est) [12]. Sticlele borosilicate [13-15] au demonstrat durabilitate pe termen lung, stabilitate termică bună, dar necesită temperaturi relativ ridicate (1200-1500 °C) pentru încapsularea eficientă a deșeurilor radioactive. Temperatura de procesare ridicată este un inconvenient major pentru izotopii ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) și metalele grele (Pb, Cd) volatile deoarece va necesita folosirea unor tratamente secundare pentru capturarea și stabilizarea contaminanților volatili – ceea ce limitează aplicațiile în domeniul propus [1, 16, 17]. Un alt dezavantaj îl reprezintă faptul că prin devitrifiere sticla borosilicată suferă fisuri. Sticlele fosfatice [3, 7, 13, 15, 18] sunt mai potrivite pentru încapsularea deșeurilor deoarece se obțin la temperaturi mai joase (1000 °C), dar au aplicabilitate mică datorită faptului că au stabilitate chimică și durabilitate precară din cauza degradării rapide în prezența apei.

În concluzie, sistemele vitroase fosfat au o temperatura de topire mai coborâtă decât cele borosilicate dar au aplicabilitate mică datorită degradărilor rapide în apă și durabilității chimice slabe. Depozitarea pe termen lung a deșeurilor radioactive necesită stabilizarea acestora într-o formă care să nu reacționeze și să nu se degradeze în timp.

După mai bine de cincizeci de ani de cercetare încă se caută soluții practice pentru înglobarea deșeurilor radioactive în matrici vitroase (sticle) potrivite printr-un cost redus de procesare și obținerea unor produse care să poată fi comercializate în vederea evitării necesității de eliminare finală prin depozitare.

Deci, este esențial să găsim rapid matrici gazdă alternative care să imobilizeze aceste deșeurii radioactive problematice. Complexitatea corelației dintre compoziția chimică și proprietățile sticlei care înglobează deșeurii radioactivi face ca alegerea compoziției să fie de mare

responsabilitate. Pe de altă parte, imposibilitatea folosirii elementelor radioactive definesc limitările aprofundărilor curente al acestei topici.

Metoda de obținere a sticlei și anume metoda subrăcirii topiturii a fost acceptată ca una dintre cele mai potrivite tehnici pentru înglobarea și stabilizarea diferitelor forme de deșeuri radioactive și reziduuri solide din următoarele motive: i) este o metodă simplă și cu costuri reduse; ii) prin aplicarea ei se reduce un volum mare de deșeu; iii) are abilitatea de a produce materiale noi pentru diferite aplicații tehnologice.

În acest brevet s-a ales o matrice vitroasă pe bază de trioxid de bor,  $B_2O_3$  și oxid de plumb (II),  $PbO$ , ambele formate de sticlă. Trioxidul de bor a fost selectat datorită capacității de a oferi durabilitate chimică de lungă durată și stabilitate din punct de vedere fizic și termic, iar oxidul de plumb (II) pentru că prezintă punct de topire mic. În plus, masa moleculară mare, tăria câmpului mică și polarizabilitatea înaltă a  $PbO$  oferă abilitatea să se formeze sticle stabile într-un domeniu larg de concentrații datorită rolului acestuia ca modificator și formator de rețea.

Ionii de pământ rar sunt utilizați: i) pentru a “imita” comportamentul uraniului (în acest brevet se va face efectua prin simulare cu samariu) și a plutoniului (prin simulare cu terbiu) care reprezintă un segment important al deșeurilor nucleare și ii) pentru a demonstra proprietățile optice ale produșilor rezultați prin imobilizarea în sticlă. Utilizarea ionilor de pământuri rare ca dopanți prezintă avantajul studiului comportamentului ionilor de uraniu și plutoniu deoarece au o structură electronică foarte asemănătoare cu cea a ionilor de actinide, nu sunt radioactive și simplifică condițiile de cercetare.

Datele de literatură indică faptul că ionii de pământ rar dopați în sticle cu matrici potrivite au aplicații comerciale în domeniul laserilor și producerea unei varietăți largi de componente optice [19, 20]. Proprietățile spectrale luminescente ale ionilor de pământ rar precum ionii de  $Eu^{+3}$  (cu configurație  $4f^6$ ),  $Tb^{+3}$  ( $4f^8$ ),  $Sm^{+3}$  ( $4f^5$ ),  $Dy$  ( $4f^9$ ) în sticle borate indică emisii proeminente. Ionii de  $Eu^{+3}$  și  $Tb^{+3}$  au emisii proeminente în domeniul culorii roșii și verde, ionii de  $Sm^{+3}$  și  $Dy^{+3}$  dau emisii intense în domeniul vizibil (550-730nm) și benzi de absorbție puternice în domeniul 800-2200 nm [21-24].

***Invenția se referă la o metodă de preparare și înglobare a deșeurilor radioactive într-o nouă sticlă pe bază de trioxid de bor - oxid de plumb (II) în vederea valorificării produșilor rezultați ca materiale luminescente.***

Conform prezentei invenții, procedeul de preparare a materialelor vitroase se realizează prin metoda subrăcirii topiturii, adică răcirea bruscă a topiturii la temperatura camerei pe o placă de oțel inoxidabil. Primul material inventat, notat cu **M1** are compoziția  $4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  și cel de-al doilea material inventat, notat cu **M2** are compoziția  $4\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$ . În vederea verificării capacității de a imobiliza deșeurile radioactive s-au preparat următoarele patru sisteme vitroase cu compozițiile:

$x\text{Sm}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3]$ , unde  $x=0$  și 10 % moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  notat cu **M1a**)

$x\text{Sm}_2\text{O}_3\cdot(100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ , unde  $x=0$ , 5 și 30 % moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  notat cu **M2a**)

$x\text{Tb}_4\text{O}_7\cdot(100-x)[4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3]$ , unde  $x=0$  și 1 % moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  notat cu **M1b**)

$x\text{Tb}_4\text{O}_7\cdot(100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}]$ , unde  $x=0$  și 8 % moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  notat cu **M2b**)

Ca materiale de start s-au folosit următoarele substanțe comerciale:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  și  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (sub formă de pulbere, de puritate înaltă 99.5%). Amestecurile de substanțe, conform formulelor prestabilite, în compoziții stoechiometrice au fost cântărite la o balanță analitică, au fost mojarate sub formă de pulbere fină cu ajutorul unui mojar cu agat și au fost introduse într-un creuzet. Creuzetul cu amestecul de substanțe s-a introdus într-un cuptor electric, setat la temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  – în cazul primului material inventat **M1** având raportul molar  $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3=4:1$  și respectiv  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  – în cazul celui de-al doilea material inventat **M2** cu raportul  $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:4$ . După zece minute creuzetele s-au scos din cuptorul electric iar topitura s-a răcit brusc la temperatura camerei prin turnarea pe o placă de oțel inoxidabil.

**Caracterizarea structurală și comportamentală** a materialelor inventate a fost realizată prin investigații de difracție de raze X (XRD) și spectroscopie de fotoluminescență (PL).

Natura probelor preparate a fost investigată prin difracție de raze X cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD – 6000, folosind un monocromator de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă  $\lambda=1.54\text{Å}$ ).

Spectrele de fotoluminescență (PL) au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrofluorimetrul Jasco FP-6500 cu lampă de xenon de 150 W. Înregistrarea s-a realizat în domeniul de lungime de undă dintre 200 și 750 nm, cu o acuratețe de  $\pm 1.5\text{ nm}$  și o rezoluție de  $\pm 1\text{ nm}$ . Lungimea de undă de excitare a fost de 401 nm pentru ionii de samariu și 352 nm pentru ionii de terbiu.

47

În Figura 1a) sunt prezentate difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru primul material inventat M1a) având compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$  unde  $x=0$  și 10% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  iar în Figura 1b) pentru cel de-al doilea material inventat M2a) cu compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  cu  $x=0$ , 5 și 30% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Analiza difractogramelor cu raze X indică natura amorfă a materialelor preparate. Matricea vitroasă gazdă cu raportul molar  $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3=4:1$  poate acomoda un conținut de până la 10% moli ioni de samariu în timp ce sticla conținând raportul  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{PbO}=4:1$  poate îngloba un nivel mai înalt de dopant, până la 30 % moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Figura 2 prezintă difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru cele două materiale inventate dopate cu ioni de terbiu, respectiv sistemul vitros notat cu M1b) având compoziția  $x\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot (100-x)[4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$ , unde  $x=0$  și 1% moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (Figura 2a) [27] și sistemul notat cu M2b) cu compoziția  $x\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ , unde  $x=0$  și 8% moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (Figura 2b). Datele XRD evidențiază în toate cazurile caracterul amorf al probelor studiate.

Datelor XRD indică următoarele: primul materialul inventat M1 cu compoziția  $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  permite înglobarea unui nivel de până la 10% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  și 1% moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  la o temperatură joasă de 700 °C. Cel de-al doilea material inventat M2 cu compoziția  $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  poate îngloba un conținut de până la 30% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  și 8 % moli  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  la temperatura de 1000 °C. Cea de-a doua matrice sticloasă, M2 poate acomoda un conținut mai înalt de ioni de pământ rar decât prima sticlă M1. Ionii de samariu și terbiu pot fi folosiți pentru a "simula" comportamentul uraniului și a plutoniului, care reprezintă un segment important al deșeurilor radioactive, deoarece se comportă diferit în cele două matrici sticloase, ceea ce nu este o noutate, deoarece este cunoscut faptul că plutoniul este mult mai reactiv decât uraniu și produce formarea unor faze cristaline în matricea gazdă la conținuturi mici de dopant.

Analiza rezultatelor oferă următoarele avantaje: primul materialul inventat M1 cu compoziția  $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  poate fi folosit ca sticlă potrivită pentru imobilizarea segmentului nuclear care conține componente volatile (izotopi și metale grele volatile) și necesită o temperatură mică de procesare (respectiv 700 °C), cel de-al doilea material inventat M2 cu compoziția  $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$  oferă avantajul că poate acomoda bine un nivel mai înalt de deșeu radioactiv conținând uraniu (30% moli) și plutoniu (8% moli) la temperatura de 1000 °C.

Spectrele de fotoluminescență (PL) ale materialelor inventate sunt prezentate în Figurile 3 și 4. Pentru materialul inventat M2 având compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  unde  $x =$

0, 5 și 30% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  se evidențiază în Figura 3 faptul că prin doparea matricei gazdă cu ioni de pământ rar apar trăsături caracteristice ale benzilor de luminescență centrate la 563, 601, 645 și 710 nm datorate unor tranziții f-f ale ionilor de  $\text{Sm}^{+3}$  prezenți în material. Aceste benzi de fotoluminescență corespund tranzițiilor electronice ale ionilor de  $\text{Sm}^{+3}$  de tip  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{5/2}$  (563nm),  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{7/2}$  (601nm),  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{9/2}$  (645nm) și  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{11/2}$  (710nm) [25, 26].

Tranziția  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{5/2}$  este de tip dipol magnetic ( $\Delta J=0$ ), iar tranziția  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{7/2}$  este de tip dipol electric cât și dipol magnetic ( $\Delta J=\pm 1$ ). Banda centrată la 645 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{9/2}$ ) corespunde tranzițiilor de dipol electric ( $\Delta J \leq 6$ ) [26]. Dintre cele trei benzi PL intensitatea cea mai proeminentă se găsește la banda centrată la ~601 nm.

Culoarea dominantă portocaliu-roșu a emisiei ionilor de  $\text{Sm}^{+3}$  în materialul inventat M2a) a fost determinată din diagrama de cromaticitate în coordonate CIE (Commission International de l'Eclairage) prezentată în Figura 3b) cu coordonatele  $x=0.534$  și  $y=0.456$ . Ionii de  $\text{Sm}^{+3}$  pot fi folosiți ca activatori pentru emisia culorii portocaliu-roșu datorită tranzițiilor  ${}^4\text{G}_{5/2}$  la  ${}^6\text{H}_J$  unde  $J=5/2, 7/2, 9/2$  și  $11/2$ , care este cea mai potrivită sursă pentru aplicații tehnologice precum: diode, LED-uri și laseri.

Analiza datelor PL indică faptul că materialul este dopat cu ioni de samarium, adică a avut loc procesul de înglobare a acestuia în matricea sticloasă gazdă. Efectul de fotoluminescență este mai intens pentru conținuturi mici de ioni de dopant ( $x = 5\% \text{Sm}_2\text{O}_3$ ), ceea ce oferă un avantaj dacă deșeurile nucleare conțin un nivel scăzut de material luminescent - în cazul prezent ionii de samariu, sau alți ioni de pământ rar precum ioni de terbiu, disprosiu, europiu, erbium, etc.

Pentru materialul M1a) având compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$  unde  $x = 10\%$  moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  s-a evidențiat de asemenea în spectrele de fotoluminescență banda PL centrată la ~600 nm care provine de la tranziția electronică de tip  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{7/2}$  a ionilor de  $\text{Sm}^{+3}$ . Bazându-ne pe proprietățile optice studiate putem concluziona faptul că sticlele pe bază de  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{PbO}$  dopate cu ioni de  $\text{Sm}^{+3}$  pot fi folosite ca mediu activ laser pentru emisia de la 600 nm corespunzătoare tranziției electronice de tip  ${}^4\text{G}_{5/2}$ - ${}^6\text{H}_{7/2}$ .

Spectrele de fotoluminescență ale sticlelor M2b) cu compoziția  $x\text{Tb}_4\text{O}_7 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  unde  $x = 0$  și 8% mol  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  sunt prezentate în Figura 4. Datele PL indică patru benzi de emisie centrate la 486, 540, 582 and 620 nm, corespunzătoare următoarelor tranziții electronice  ${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_6$ ,  ${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_5$ ,  ${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_4$  și  ${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_3$  caracteristice ionilor de  $\text{Tb}^{+3}$  prezenți în matricea gazdă. Banda PL ce mai intensă localizată la 540 nm corespunde emisiei culorii verde iar sticlele

dopate cu  $Tb^{+3}$  sunt apte pentru folosirea în aplicații laseri, LED-uri și alte dispozitive optice [28].

Datele de literatură relatează faptul că intensitatea de luminescență a ionilor  $Tb^{+3}$  dopați în sticle depind de lungimea de undă a excitației, compoziția matricei gazdă și concentrația ionilor de  $Tb^{+3}$ . Pentru materialul inventat M1b) s-a găsit faptul că ionul de  $Tb^{+3}$  este mult mai eficient pentru emisia culorii albastre [29] datorită tranziției electronice de tip  $^5D_3-^7F_J$ .

Analiza comparativă a celor două materiale inventate, preparate prin metoda subrăcirii topiturii și caracterizate prin tehnicile de investigare prezentate indică următoarele:

- pentru deșeuri radioactive cu conținut înalt de component volatil se recomandă înglobarea acestora în matricea sticloasă M1 având compoziția  $4PbO \cdot B_2O_3$ , la temperatura de 700 °C, care va permite imobilizarea unui conținut de până la 10% moli uraniu și 1% moli plutoniu;
- pentru deșeuri radioactive cu nivel înalt de uraniu și plutoniu se recomandă folosirea matricei sticloase M2 cu compoziția  $4B_2O_3 \cdot PbO$ , la temperatura de 1000 °C când are loc înglobarea unui conținut înalt de pământ rar de până la 30% moli uraniu și 8% moli plutoniu;
- produsele rezultate în urma înglobării deșeurii radioactive în materialele inventate M1 și M2 au aplicații în domeniul laserilor datorită proprietăților luminescente ale ionilor imobilizați.

Modelul experimental dezvoltat pentru testarea proprietăților fotoluminescente dovedește o eficiență bună, selectivitate dependentă pe natura ionilor componenți și reproductibilitate crescută. Procedul de preparare pentru cele două noi sticle pe bază de  $B_2O_3$ -PbO folosite ca alternativă pentru imobilizarea deșeurii radioactive permite: i) imobilizarea unui nivel înalt de deșeu radioactiv în sticlele inventate; ii) imobilizarea componentelor volatile ale segmentului radioactiv; iii) noi aplicații ale produselor rezultate în vederea comercializării acestora și nu depozitării finale ale deșeurii radioactive. Temperatura de obținere a sticlei este dependentă de raportul molar dintre  $B_2O_3$ :PbO și scade cu creșterea concentrației de PbO din sticlă.

Principalele avantaje ale acestei invenții sunt:

- metodă de preparare simplă, mai puțin costisitoare și produse pentru aplicații în domeniul materialelor luminescente;
- metodă pentru captarea contaminanților volatili;



- model teoretic pentru înglobarea deșeurilor radioactive în sticle și aplicarea produsului rezultat;
- materialele inventate prin înglobarea deșeurilor radioactive și deci, prin modificarea compoziției cu ioni de pământ rar au performanțe luminescente net superioare pentru aplicații tehnologice;
- topica dezvoltată și controlată va deschide noi oportunități și soluții pentru managementul deșeurilor radioactive integrate în sisteme vitroase mai performante decât cele folosite în practica prezentă.

### **Mulțumiri**

Acest brevet se bazează pe o cercetare finanțată de Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI), prin Proiectul de Cercetare Postdoctorală, contract de finanțare nr. **33/2018**, cod proiect **PN-III-P1-1.1-PD-2016-022**.

### **Bibliografie**

1. S. A. Erenturk, M. Bengisu, C. Erdogan, *Evaluation of sodium borate glasses for radioactive waste immobilization applications*, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry 314:2069-2086 (2017).
2. C. M. Jantzen, D. I. Kaplan, N. E. Bibler, D. K. Peeler, M. J. Plodinec, 2008. *Performance of a radioactive high level waste glass after 24 years burial*, Journal of Nuclear Materials 378: 244-256 (2008).
3. Kim, C.W., Ray, C.S., Zhu, D., Day, D.E., *Chemically durable iron phosphate glasses for vitrifying sodium bearing waste (SBW) using conventional and cold crucible induction melting (CCIM) techniques*, Journal of Nuclear Materials 322(2-3): 152-164 (2003).
4. S. J. Kumbhar, K. P. Piyush, *Nuclear Waste: Introduction to its Management*, International Journal of Innovative Research in Advanced 1(5): 100-104 (2014).
5. Q. Liao, F. Wang, K. Chen, S. Pan, H. Zhu, M. Lu, M., J. Qin, *FTIR spectra and properties of iron borophosphate glasses containing simulated nuclear wastes*, Journal of Molecular Structure 1092: 187-191 (2015).

6. P. Loiseau, D. Caurant, P. Hrma, *Glass-ceramic nuclear waste forms obtained by crystallization of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  glasses containing lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Yb) and actinides (Th): Study of the crystallization from the surface*, Journal of Nuclear Materials 402: 38-54 (2010).
7. G. K. Marasinghe, M. Karabulut, C. S. Ray, D. E. Day, D. K. Shuh, P. G. Allen, M. L. Saboungi, M. Grimsditch, D., *Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms*, Journal of Non-Crystalline Solids 1-4(263): 146-154 (2000).
8. N. Sdiri, H. Elhouichet, B. Azeza, F. Mokhtar, *Studies of  $(90-x) \text{P}_2\text{O}_5\text{-xB}_2\text{O}_3\text{-10Fe}_2\text{O}_3$  glasses by Mossbauer effect and impedance spectroscopy methods*, Journal of Non-Crystalline Solids 371(1-4): 22-27 (2013).
9. Q. Wang, X. Cheng, J. Li, H. Jin, *Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanoparticles*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 321: 48-54 (2016).
10. C. M. Jantzen, K. G. Brown, J. B. Pickett, *Durable glass for thousands of year*, International Journal of Applied Glass Science 1(1): 38-62 (2010).
11. P. Metcalf, I. Barraclough, *A common framework for the safe disposal of radioactive waste. Issues relating to safety standards on the geological disposal of radioactive waste*, International Atomic Energy Agency-IAEA, IAEA-TECDOC-1282, Proceedings of a specialists meeting held in Vienna 18-22 June, pp. 23-37 (2001).
12. I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R.N. Taylor, *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses*. Journal of Materials Science 32: 5851-5887 (1997).
13. I. W. Donald, B. L. Metcalfe, S. K. Fong, L. A. Gerrard, D. M. Strachan, R. D. Scheele, *A glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide-, fluoride-, and chloride-containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal*, Journal of Nuclear Materials 361: 78-93 (2006).
14. W. E. Lee, M. I. Ojovan, M. C. Stennett, N. C., Hyatt, *Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics*, Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics 105: 3-12 (2006).

15. D. E. Day, Z. Wu, C. S. Ray, *Chemically durable iron phosphate glass wasteforms*, Journal of Non-Crystalline Solids 241: 1-12 (1998).
16. S. Rada, E. Culea, M. Culea, *Borate-Tellurate Glasses: An Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, 2010, Nova Science Publishers INC., New York, pag. 1-89.
17. M. Zagrai, E. Pica, E. Culea, L. Bolundut, N. Dura, L. Rus, S. Rada, Immobilization of the radioactive wastes in vitreous systems on the based of lead, *Știință și Inginerie*, 26: 215-222 (2014).
18. C. M. Jantzen, *Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies* Woodhead Publishing Limited Series in Energy: 12: 159 -172 (2011).
19. W. A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Dus, M. Plonska, J. Pisarska, *Structure and properties of rare earth-doped lead borate glasses*, Mater. Sci. Eng. 122:94-99 (2005).
20. E. Culea, S. Rada, M. Culea, M. Rada, *Structural and optical behavior of vanadate-tellurate glasses containing PbO or Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, Editată de Theophile Theophanides, Published by InTech, 2012, Croatia, pag. 63-76.
21. S. Rada, E. Culea, M. Culea, *Borate-Tellurate Glasses an Alternative of Immobilization of the Hazardous Wastes*, Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications (editată de M.P. Chung), Nova Science Publishers Inc., New York, 2009, cap. I, pag. 1-17.
22. J. Pisarska, *Optical properties of lead borate glasses containing Dy<sup>3+</sup> ions*, J. Phys.: Condens. Matter 21:285101-285107 (2009).
23. G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, *Spectral analysis of Eu<sup>+3</sup> and Tb<sup>+3</sup>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-PbO glasses*, Mater. Chem. Phys. 102:181 (2007).
24. S. Thulasiramudu, S. Buddhudu, *Optical characterization of Sm<sup>+3</sup> and Dy<sup>+3</sup>:ZnO-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*, Spectrochim Acta A 67:802-807 (2007).
25. Y.A. Tanko, M.R. Sahar, S. K. Ghoshal, *Samarium activated absorption and emission of zinc tellurite glass*, Jurnal Teknologi (Science & Engineering) 78(3-2): 149-152 (2016).

26. S. S. Sundari, K. Marimuthu, M. Sivraman, S. S. Babu, *Composition dependent structural and optical properties of  $\text{Sm}^{+3}$  doped sodium borate and sodium fluoroborate glasses*, J. Luminescence 130:1313-1319 (2010).
27. A. Dehelean, S. Rada, M. Zagrai, R. Suci, C. Molnar, *Concentration dependent spectroscopic properties of terbium ion doped lead-borate glasses and vitroceraamics*, Analytical Letters, 2020, doi.10.1080/00032719.2020.1723614.
28. G. Neelima, V. K. Kummara, C. S. D. Viswanath, K. Tyagarajan, N. Ravi, T. J. Prasad, *Photoluminescence of terbium doped oxyfluoro-titania-phosphate glasses for green light devices*, Ceramics International 44: 15304-15309 (2018).
29. N. Deopa, A. S. Rao, *Spectroscopic studies of single near ultraviolet pumped  $\text{Tb}^{+3}$  doped lithium lead alumino borate glasses for green lasers and tricolor w-LEDs*, J. Luminescence 194: 56-63 (2018).

### REVENDICĂRI

1. Procedul de preparare a două materiale sticloase pe bază de  $B_2O_3$ -PbO folosite pentru imobilizarea deșeurii radioactive este **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: (1) se folosesc ca materiale de start acidul boric și oxid de plumb (II); (2) se cântărește la balanța analitică amestecul având compoziția în procente de moli  $4PbO \cdot B_2O_3$  (materialul M1) și respectiv  $4B_2O_3 \cdot PbO$  (materialul M2); (3) se mojarază amestecul în compozițiile stoechiometrice prestabilite într-un mojar de agat; (4) amestecul se introduce într-un creuzet; (5) creuzetul cu pulberea fină se pune într-un cuptor electric setat la  $700^\circ C$  (pentru materialul M1) și respectiv  $1000^\circ C$  (materialul M2); (6) se scoate creuzetul din cuptor după 10 minute și se răstoarnă repede topitura pe o placă de oțel inoxidabil, direct la temperatura camerei. Analiza difractogramelor cu raze X indică faptul că materialele având compoziția  $4PbO \cdot B_2O_3$  (materialul M1) și respectiv  $4B_2O_3 \cdot PbO$  (**materialul M2**) preparate prin procedeul descris în această invenție au structură amorfă, adică sunt sticle.
2. Noile materiale (sticle) obținute conform revendicării 1, prin înglobare de deșeu radioactiv sunt **caracterizate** prin aceea că au aplicații ca activatori luminescenți.
3. Procedul de preparare inventat, conform revendicării 1, **permite**: i) imobilizarea contaminanților volatili din deșeurii radioactive la  $700^\circ C$  în sticle cu matrice potrivită,  $4PbO \cdot B_2O_3$ ; ii) imobilizarea unui nivel înalt de deșeu radioactiv la  $1000^\circ C$  în sticle  $4B_2O_3 \cdot PbO$ ; iii) obținerea, după încapsularea deșeurii, de produși cu proprietăți luminescente.

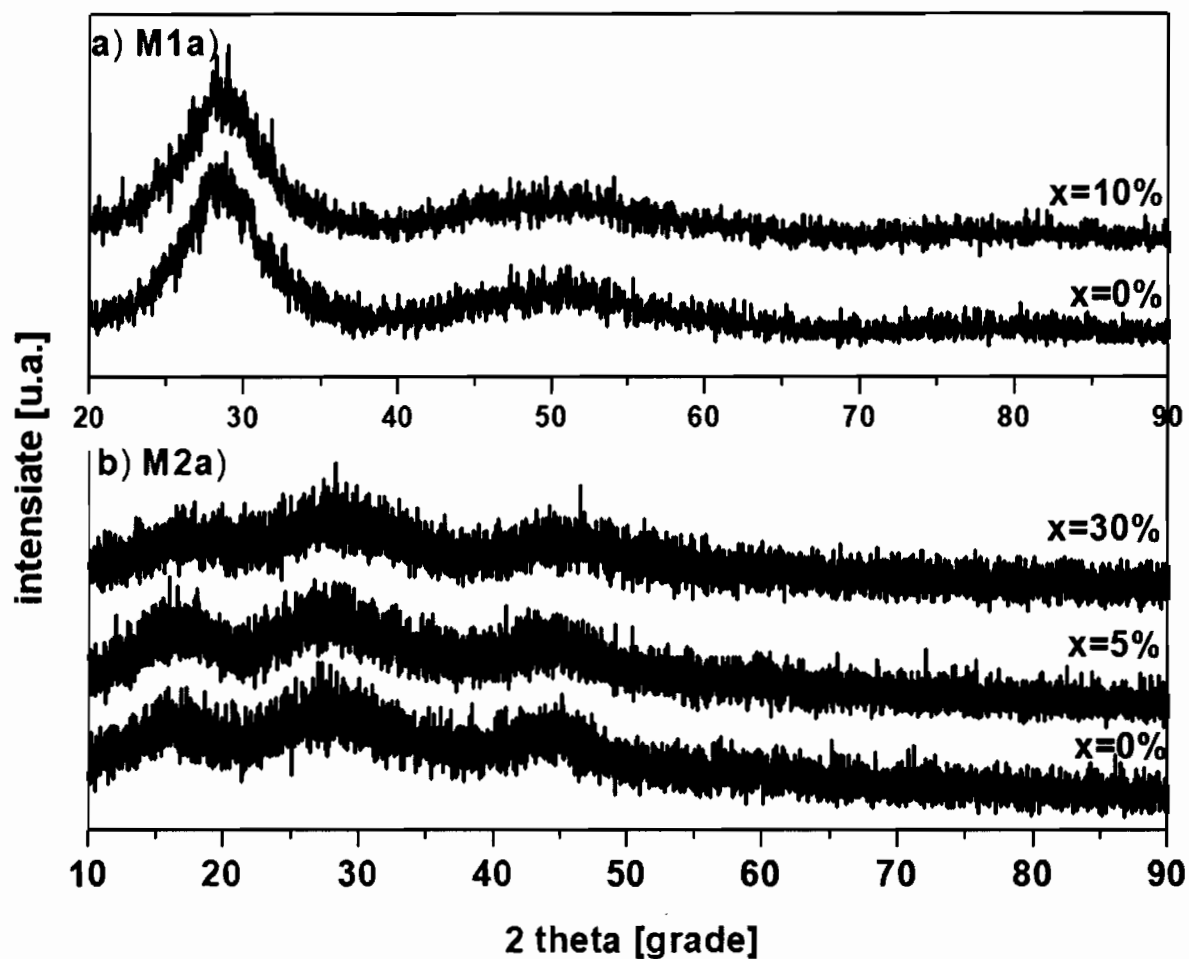


Figura 1: Difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru materialul inventat a) M1a) având compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3]$  unde  $x=0\%$  și 10% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  și b) materialul M2a) cu compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  unde  $x=0\%$ , 5% și 30% moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

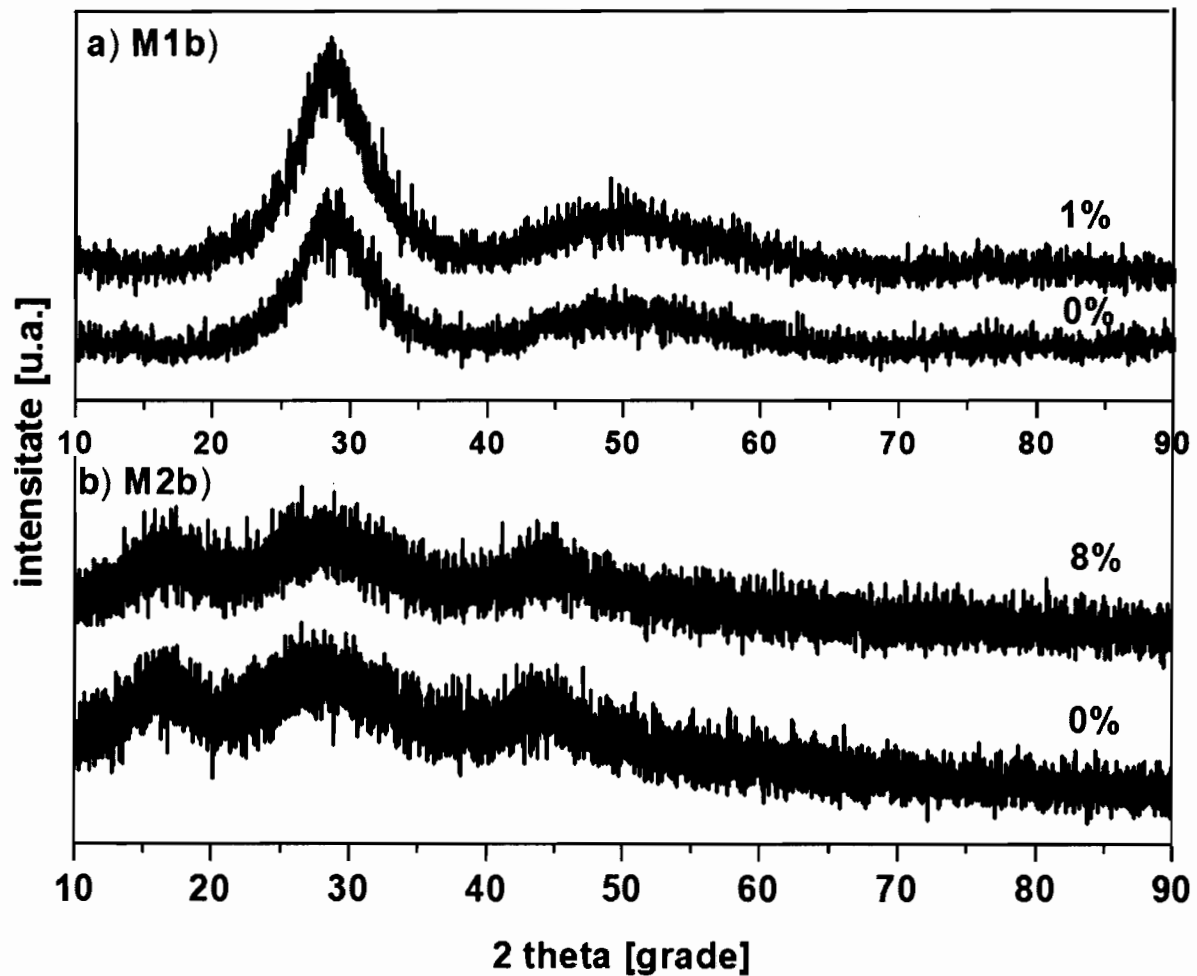


Figura 2: Difractogramele de împrăștiere cu raze X pentru materialul inventat a) M1b) având compoziția  $xTb_4O_7 \cdot (100-x)[4PbO \cdot B_2O_3]$ , unde  $x=0$  și 1 % moli  $Tb_4O_7$  și b) materialul M2b) cu compoziția  $xTb_4O_7 \cdot (100-x)[4B_2O_3 \cdot PbO]$ , unde  $x=0$  și 8% moli  $Tb_4O_7$ .

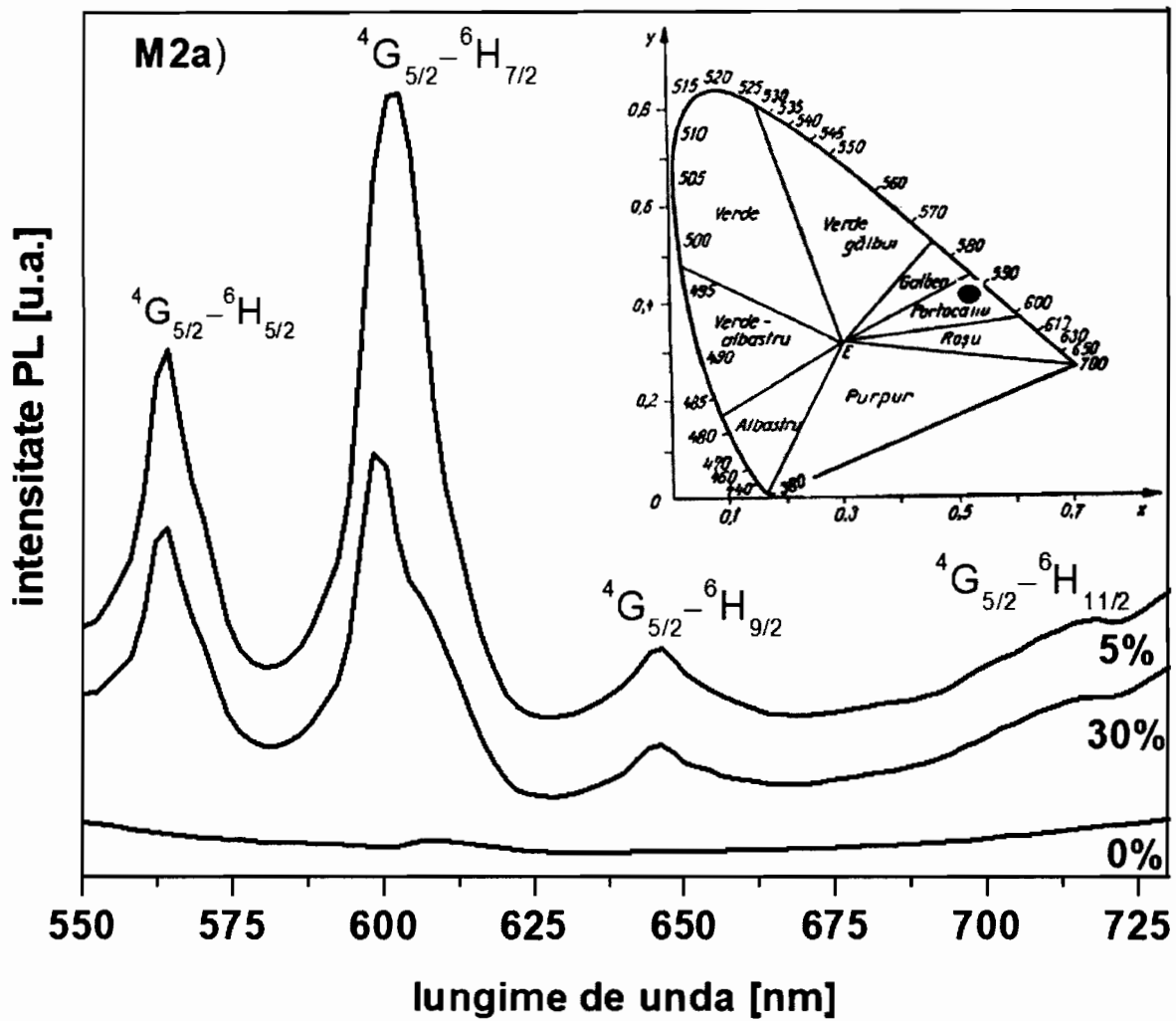


Figura 3: Spectrele de fotoluminescență și diagrama de cromaticitate pentru materialul inventat M2a) având compoziția  $x\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)[4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$  unde  $x=0\%$ ,  $5\%$  și  $30\%$  moli  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .



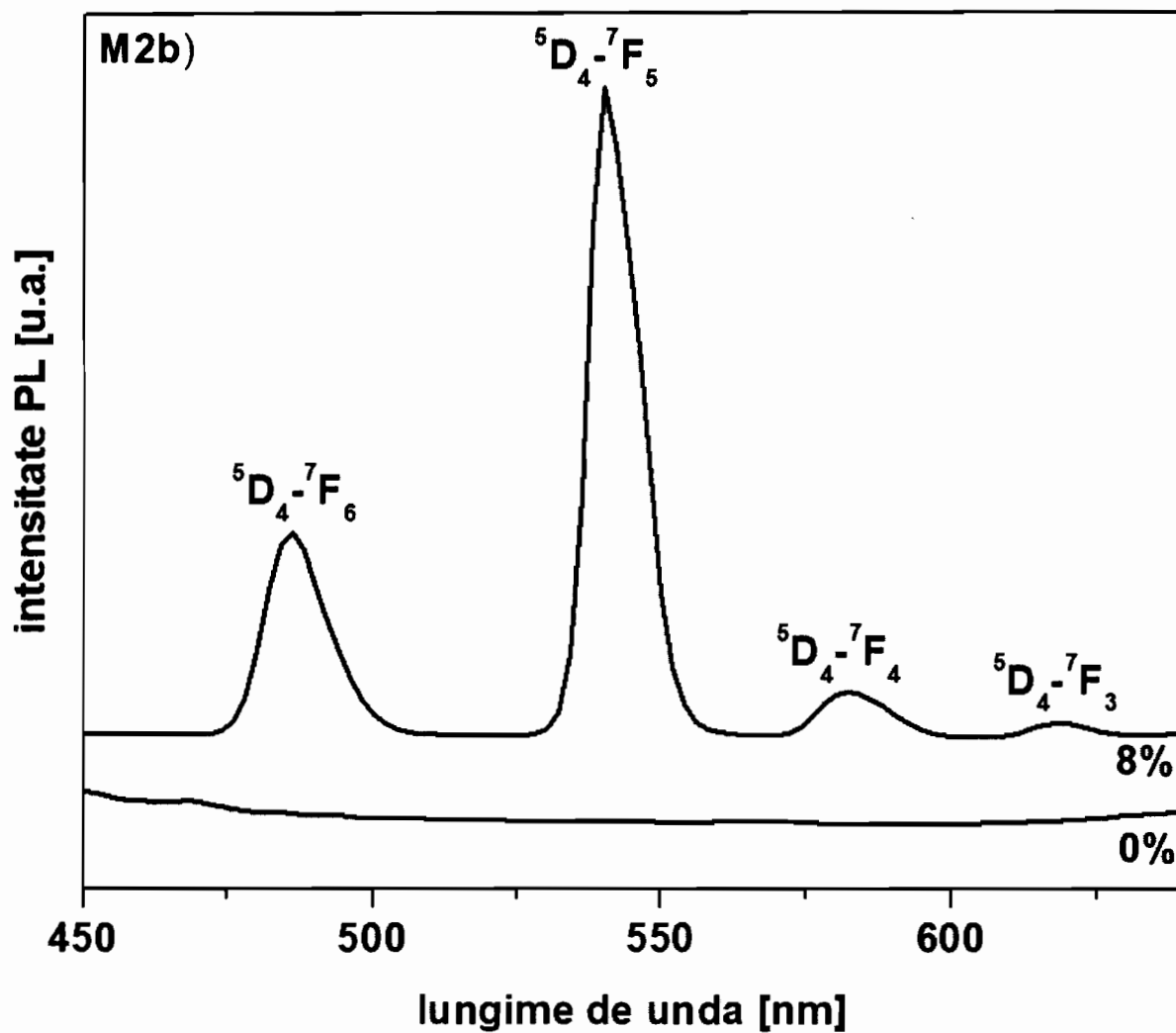


Figura 4: Spectrele de fotoluminescență pentru materialul inventat M2b) având compoziția  $xTb_4O_7 \cdot (100-x)[4B_2O_3 \cdot PbO]$ , unde  $x=0$  și 8% moli  $Tb_4O_7$ .