



(11) **RO 135104 B1**

(51) **Int.Cl.**  
**A62D 3/30** (2007.01);  
**B01J 21/06** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00030**

(22) Data de depozit: **23/01/2020**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2024** BOPI nr. 1/2024

(41) Data publicării cererii:  
**30/07/2021** BOPI nr. 7/2021

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI  
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA  
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GHIOCA PAUL NICULAE,  
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.B,  
AP.77, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GRIGORESCU RAMONA MARINA,  
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,  
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU  
OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6,  
AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **DAVID MĂDĂLINA - ELENA,  
ȘOS.BERCENI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,  
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,  
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2015174569 (A1); US 9409791 (B2);  
RU 2709506 (C1)**

(54) **COMPOZIȚIE SUB FORMĂ DE PELICULĂ ELASTOMERICĂ  
PENTRU DEGRADAREA DEȘEURILOR DE MEDICAMENTE  
ANTITUMORALE, PROCEDEU DE OBȚINERE ȘI UTILIZARE  
A ACESTEIA**



# RO 135104 B1

1           Invenția se referă la realizarea unei pelicule elastomerice cu fotocatalizator  
încapsulat de tip SBS/TiO<sub>2</sub> (SBS - un bloc-copolimer stiren-butadien stirenic) pentru un  
3 reactor fotocatalitic pelicular și demonstrarea funcționalității reactorului fotocatalitic cu  
pelicula elastomerică în tratarea sistemelor apoase impurificate cu poluanți de tip medi-  
5 camente antitumorale cu structuri complexe.

Este cunoscut din brevet **US 9409791 (B2)** un fotocatalizator activ în lumina vizibilă  
7 și parțial UV din spectrul radiației luminoase și aplicațiile acestuia la degradarea fotocatalitică  
a poluanților de tipul produselor farmaceutice prezenți în apele reziduale. Are dezavantajul  
9 că se aplică numai în cazul medicamentelor din clasa fluorocholonelor, nu se aplică pentru  
medicamente cu molecule mari precum cele anti-tumorale.

11           Sunt cunoscute din cererea de brevet **US 2015174569 (A1)** acoperiri fotocatalitice  
cu lumină vizibilă de oxid de titan (IV) pe suprafețele polimerice care sunt aplicate pe un  
13 substrat care este materialul polimeric organic utilizat în medicamente, alimente și ambalaje  
farmaceutice, iar acoperirea este oxid de titan nanocristalin (IV) modificat la suprafață cu  
15 compus organic și de asemenea, o metodă pentru preparare a acoperirilor fotocatalitice de  
oxid de titan (IV) conform invenției, cuprinzând etapa de activare a suprafeței unui material  
17 polimeric cu tehnologie cu plasmă la temperatură joasă și apoi acoperirea și modificarea  
stratului de suprafață cu compuși organici.

19           De asemenea, este cunoscută din brevetul **RU 2709506 (C1)** o metodă de producere  
a dioxidului de titan fotocatalitic dopat cu scandiu, care, în special, poate fi utilizat în  
21 producția de fotocatalizatori pentru descompunerea poluanților organici persistenti în timpul  
tratării apei, metoda cuprinde amestecarea tetrabutoxitanului și a soluției conținând scandiu  
23 cu spălare ulterioară cu apă distilată și uscare, în care soluția conținând scandiu utilizat este  
o soluție apoasă de bicarbonat de sodiu 8-10% conținând 1,0-3,0 g/L de scandiu, cu raportul  
25 volumic de tetrabutoxitan și 8-10% soluție apoasă de bicarbonat de sodiu de 3,5:10,0;  
se menține la temperatura de 85-90°C timp de 1-3 h și uscarea la temperatura de 120-150°C.

27           Prezența poluanților de tip medicamente în sistemele apoase este cauzată de  
dezvoltarea intensivă a industriei farmaceutice la nivel mondial și lipsa unor metode de  
29 degradare a reziduurilor acestor medicamente. Aceste substanțe reziduale, care în general  
prezintă rezistență la degradare, sunt evacuate în apele reziduale ca poluanți organici  
31 persistenti. Menționăm că mulți dintre acești compuși se regăsesc în concentrații mici în  
apele de suprafață, dar descărcarea lor continuă în sistemele de canalizare și în stațiile de  
33 epurare a apelor uzate sau direct în receptorii naturali constituie o amenințare pe termen  
lung pentru ecosistemele acvatice și terestre precum și pentru populația dependentă de  
35 acestea. Limitele de concentrație, impuse la nivelul emisarilor, fac necesară implementarea  
unor tehnologii performante în cadrul stațiilor de epurare, care să permită degradarea/ eli-  
37 minarea acestor poluanți înainte de descărcarea în mediul înconjurător.

În ultimii 20 de ani la nivel mondial a crescut utilizarea produselor farmaceutice și de  
39 îngrijire personală ceea ce a condus la introducerea în mediul acvatic de diferiți micropoluanți  
la nivele de concentrație situate între μg/L și ng/L conform "**M. Klavariot și colab. - Environ.  
41 Int. 36, (2009), 402-417**". **Surse tipice de astfel de micropoluanți sunt efluenții casnici,  
deșeurile din spitale, efluenții din industria farmaceutică și eliminarea improprie a  
43 medicamentelor utilizate acasă conform**", T. Ari și colab. - **J. Hazard. Mater 197, (2011),  
229-236**". Datorită structurilor lor, biodisponibilității și rezistenței la degradare, aceste surse  
45 devin compuși persistenti în fluxul apos, "**F. Martinez și colab. - Water Res. 47, (2013),  
5647-5658**". Deși aceste nivele sunt mult mai scăzute comparativ cu alți poluanți, o gamă  
47 largă de investigații au ridicat îngrijorări serioase datorită impactului negativ asupra mediului

# RO 135104 B1

și sănătății umane, întrucât aceștia produc toxicitate acută, genotoxicitate și perturbări endocrine și, de asemenea, conduc la dezvoltarea de bacterii rezistente la antibiotice "L. Guadabassi și colab. - *Water Res.* **36**, (2002), 1955-1964"; "J. Sumpter - *Toxicol. Lett.*, **102-103**, (1998), 337-342"; "B. Halling-Sorensen și colab - *Chemosphere*, **36**, (1998), 357-393". Mai mult decât atât, potențialul de bioacumulare al produselor farmaceutice și de igienă personală în lanțul de alimentare conduce la toxicitate cronică datorită efectelor sinergetice sau aditive, ceea ce impune investigarea acestora în momentul în care se face evaluarea riscurilor provenite din pătrunderea în mediu a unor astfel de produse "C. Martinez și colab. - *Appl. Catal. B*, **102**, (2011), 563-571".

Fotocatalizatorii au atras atenția ca fiind "catalizatori favorabili mediului" deoarece prezintă un potențial de oxidare a compușilor organici în produși netoxici ca CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O, descompun NO<sub>x</sub> și reduc CO<sub>2</sub> prin iradiere în lumină UV. Noua abordare pentru tratamentul apelor uzate se bazează pe principiul fotocatalizei prin așa numitele Procese de Oxidare Avansată (AOPs), ca o posibilă alternativă la tehnologiile convenționale de tratare a apei. Metoda este considerată eficientă în degradarea compușilor xenobiotici și poate fi aplicată pentru conversia poluanților toxici în intermediari biodegradabili sau pentru mineralizarea lor în cursul tratamentului de epurare al apelor uzate. TiO<sub>2</sub> este cel mai utilizat fotocatalizator pentru decontaminarea mediului, datorită avantajelor pe care le prezintă: stabilitate chimică, termică și biologică ridicată, abilitatea de a fi activat de lumina solară în cazul TiO<sub>2</sub>, sinteza printr-un procedeu simplu și economic și utilizarea fără riscuri de poluare secundară. Cu toate acestea, utilizarea unui fotocatalizator heterogen pulverulent de tipul TiO<sub>2</sub> ridică probleme legate de separarea acestui fotocatalizator și reducerea eficienței radiației luminoase în fotoreactor datorită turbulenței soluțiilor tratate.

Procesele de oxidare avansată (Advanced Oxidation Processes - AOPs) sunt utilizate pentru degradarea poluanților refractari, dificil de înlăturat prin metodele clasice fizico-chimice și biologice. Până în acest moment, dintre procesele de oxidare avansată oxidarea Fenton și foto Fenton a fost utilizată cu succes în epurarea apelor uzate industriale. Principalul avantaj al fotocatalizei este reprezentat de faptul că semiconductorii sunt ieftini și pot asigura degradarea avansată a diferiților compuși organici, chiar până la mineralizarea acestora.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei compoziții sub formă de peliculă elastomerică pentru degradarea deșeurilor de medicamente antitumorale de tipul vinblastină în reactoare fotocatalitice prin folosirea TiO<sub>2</sub> rutil, cu dimensiunea particulelor de până la 200 nm cu rol de fotocatalizator, în amestec cu bloc-copolimer stiren-butadienic SBS, pentru a acționa fotocatalitic în degradarea medicamentelor.

Dioxidul de titaniu (TiO<sub>2</sub>) absoarbe lumina ultravioletă, este un foarte bun fotocatalizator, și catalizează degradarea poluanților organici cum ar fi hidrocarburile aromatice polinucleare, formaldehidele sub influența luminii ultraviolete.

SBS, un bloc-copolimer stiren-butadien stiren care prezintă la temperatura ambiantă proprietăți de cauciuc vulcanizat datorită reticulării fizice asigurate de fragmentele poli-stirenice, are o bună rezistență la abraziune și stabilitate ridicată la îmbătrânire prin adăugare de aditivi. Raportul stiren/butadien influențează proprietățile elastomerului, astfel la un conținut ridicat de stiren cauciucurile sunt dure și rigide.

Soluția problemei tehnice constă în obținerea unei pelicule elastomerice constituită din 2...6% dioxid de titan raportată la masa elastomerului ce a fost dispersat în bloc copolimerul stiren-butadienic cu structura stelată și cu 32% polistiren și masa moleculară de 196000 g/mol - SBS, procedeul de obținere se realizează pe o instalație de turnare-desolventare centrifugală având o turație de 2800...3000 rot/min prevăzută cu încălzire din

# RO 135104 B1

1 exterior cu lămpi ceramice sau becuri cu radiație IR de 400 W, fără a depăși temperatura de  
lucru de 60°C, evitând astfel degradarea termo-oxidativă a bloc copolimerului stiren-  
3 butadienic. Pentru evitarea aderării puternice a SBS la peretele cuvei din oțel inoxidabil cu  
diametrul de 100 mm și înălțimea de 100 m, desolventarea se realizează utilizând un  
5 substrat de  $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cu densitatea mai mare ca a soluției toluenice de bloc-copolimer  
formând un strat intermediar între cuvă și pelicula polimerică realizată, operație care are loc  
7 înainte de turnarea centrifugală. Procedul de obținere constă în obținerea amestecului de  
dioxid de titan 2...6% cu soluție toluenică de concentrație 18...20% a SBS, și turnarea  
9 centrifugală a amestecului obținut în porțiuni egale, la intervale de timp între porțiuni de  
20...30 min. În acest timp se realizează o creștere importantă a vâscozității materialului prin  
11 evaporarea solventului astfel că se previne într-o mare măsură migrarea suspensiei de oxid  
către partea exterioară a peliculei. Desolventarea care are loc în timpul turnării prin încălzire  
13 din exterior cu un bec de infraroșu la o temperatură de până la 60°C, evitând astfel degra-  
darea termo-oxidativă din bloc copolimerul stiren-butadienic se realizează în proporție de  
15 95%, în circa 6 h. Desolventarea finală se realizează într-o etuvă sub vid la o temperatură  
de până la 60°C. După realizarea peliculei aceasta se taie în filme polimerice de dimen-  
17 siunea de 300 X 100 mm și se spală cu apă rece. Utilizarea peliculei elastomerice pentru  
degradarea deșeurilor de medicamente a fost efectuată într-un vas de reacție folosind o  
19 lampă de 275 W cu vapori de Hg de medie presiune. Probe de 2 ml soluție de medicament  
(vinblastina) au fost colectate la diferiți timpi de iradiere (de la 1 la 45 min) în cuve de cuarț  
21 și apoi a fost analizat întregul conținut al fiecărei cuve. Experimentele de iradiere s-au efec-  
tuate într-un reactor fotochimic umplut cu soluție medicamentoasă cu peliculă polimerică  
23 (SBS-TiO<sub>2</sub>). Soluțiile medicamentoase ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  M) au fost supuse unor timpi diferiți de  
iradiere, de la 1 la 4800 s, folosind o lampă policromatică de 275 W cu vapori de Hg cu  
25 medie presiune. Temperatura atinsă în timpul iradierii a fost de 25°C. Probele au fost colec-  
tate la diferite perioade de iradiere în cuve de cuarț (drum optic 1 mm) și întregul conținut al  
27 fiecărei cuve a fost analizat prin spectrofotometrie UV-Vis și s-a constatat distrugerea  
compoziției medicamentoase.

29 Inventția prezintă următoarele avantaje:

- 31 - degradarea fotocatalitică a deșeurilor de medicament;
- 33 - separarea avansată facilă a particulelor de fotocatalizator din soluția tratată;
- 35 - posibilitatea de recuperare a fotocatalizatorului și reutilizarea acestuia în cicluri  
viitoare de tratare cu diminuarea corespunzătoare a costurilor de operare prin scăderea  
consumului de TiO<sub>2</sub> proaspăt și implicit a spațiilor de depozitare a fotocatalizatorului uzat;
- 37 - scăderea costurilor de tratare a apelor în special datorită scăderii consumului de  
energie, nu mai sunt necesare etape suplimentare de coagulare - floculare - sedimentare,  
și necesităților de spațiu.

39 Spre deosebire de metodele anterioare de aplicare, configurația aleasă a fost cea de  
reactor fotocatalitic cu fotocatalizator încapsulat în pelicula elastomerică care prezintă  
următoarele avantaje comparativ cu reactoarele fotocatalitice clasice:

- 41 - posibilitatea reutilizării fotocatalizatorului comparativ cu procesele clasice de  
fotocataliză heterogenă. S-a obținut reducerea consumului de fotocatalizator cu 52%;
- 43 - scăderea costurilor de tratare în special datorită reducerii consumului de TiO<sub>2</sub>  
prospăt dar și scăderii consumului de energie ca urmare a faptului că nu mai sunt necesare  
45 etape suplimentare de separare a fotocatalizatorului.

# RO 135104 B1

## Exemplu de realizare

După realizarea unui substrat de  $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  care se dizolvă la  $37^\circ\text{C}$  și care are o densitate mai mare ca a soluției toluenice de bloc-copolimer SBS în instalația de turnare-desolventare centrifugală cu scopul de a forma un strat intermediar între cuvă și pelicula polimerică care urmează a se realiza, se toarnă 100 g toluen în instalație, 20 g SBS bloc-copolimer stiren-butadienic cu o structură stelată, un conținut de 32% polistiren și masa moleculară de 196,000 g/mol realizându-se soluția toluenică de concentrație 18-20% peste care se dispersează, 0,4 g de oxid de titan sub agitare puternică timp de 24 h. Pentru evitarea dispersiei neuniforme a oxizilor metalici în secțiunea transversală a filmelor polimerice, datorată forței centrifuge și a densității mai mari a acestora comparativ cu soluția polimerică, turnarea soluției s-a realizat în 6 porțiuni la un interval de timp de 20 min. În acest interval de timp se realizează o creștere importantă a vâscozității materialului prin evaporarea solventului astfel că se previne într-o mare măsură migrarea suspensiei de oxizi către partea exterioară a peliculei. Desolventarea se realizează prin încălzirea din exterior cu un bec de infraroșu la o temperatură ce nu depășește  $60^\circ\text{C}$ , protejându-se astfel de degradarea termooxidativă a bloc-copolimerului stiren-butadienic. După 6 h se realizează o desolventare în proporție de circa 95%. Desolventarea finală s-a realizat într-o etuvă sub vid la o temperatură de  $60^\circ\text{C}$ , după obținerea peliculei la dimensiunea de 300 X 100 mm aceasta se clătește cu apă rece la temperatura camerei și apoi se usucă în aer liber. Pelicula astfel obținută se păstrează în cutii închise uscate.

Se introduc 100 ml de soluție de vinblastină cu concentrația  $1,1 \times 10^{-4}$  M, într-un fotoreactor cu pereți de cuarț, cu manta de apă pentru evitarea supraîncălzirii soluției, prevăzut cu o lampă cu vapori de Hg de medie presiune de 275 W, și pelicula elastomerică SBS/ $\text{TiO}_2$  lipită de pereții interiori ai fotoreactorului, din care se prelevează probe de 2 ml soluție la diferiți timpi de iradiere (de la 1 la 30 min); aceste probe se introduc în cuve de cuarț (1 mm) și analizate la spectrofotometrul UV-Vis, pentru monitorizarea concentrației medicamentului. Temperatura atinsă în timpul iradierii a fost de  $25^\circ\text{C}$ . Randamentul de degradare obținut după 30 min de iradiere cu radiație luminoasă a soluției de vinblastină în prezența peliculei elastomerice este de 94%, mai mare decât cea obținută în aceleași condiții, dar utilizând drept fotocatalizator 0,1 g dioxid de titan pulverulent (83%).

# RO 135104 B1

## Revendicări

1

3

1. Compoziție sub formă de peliculă elastomerică pe bază de dioxid de titan pentru degradarea deșeurilor de medicamente antitumorale, **caracterizată prin aceea că**, are în compoziție 2...6% dioxid de titan raportat la masa elastomerului, particule cu dimensiuni de până la 200 nm, dispersat în bloc copolimerul stiren-butadienic cu structura stelată și 32% polistiren și masa moleculară de 196000 g/mol - SBS, cu o rezistență la degradarea termooxidativă de până la 60°C.

5

7

9

2. Procedeu de obținere a unei compoziții sub formă de peliculă elastomerică conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, 2...6% dioxid de titan raportat la masa elastomerului dispersat în bloc copolimerul stiren-butadienic, se amestecă în prezența toluenului prin agitare puternică timp de 24 h, amestecul astfel obținut se introduce într-o instalație de turnare - desolventare centrifugală, având o turație de 2800...3000 rot/min, încălzire din exterior cu lămpi ceramice sau becuri cu radiație IR de 400 W, fără a depăși o temperatură de lucru de 60°C, în porțiuni egale la intervale de timp de 20...30 min, concomitent se realizează desolventarea datorită încălzirii din exterior cu un bec de infraroșu la o temperatură ce nu depășește 60°C, timp de 6 h se realizează o desolventare în proporție de circa 95%, se continuă desolventarea finală într-o etuvă sub vid la o temperatură de 60°C, obținându-se pelicula elastomerică de dimensiunea de 300 X 100 mm care se spală cu apă la temperatura camerei și se usucă în aer liber.

11

13

15

17

19

21

3. Procedeu de utilizare a compoziției obținută conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, se introduce în fotoreactor cu pereți de cuarț, cu manta de apă, prevăzut cu o lampă cu vapori de Hg de medie presiune de 275 W pelicula elastomerică SBS/TiO<sub>2</sub> alipită de pereții interiori ai fotoreactorului, soluție de medicament vinblastină cu concentrația 1,1 x 10<sup>-4</sup> M și se iradiază timp de 30 min la o temperatură de 25°C, rezultând degradarea medicamentului.

23

25



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 19/2024