



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00130**

(22) Data de depozit: **26/03/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2022 BOPI nr. **8/2022**

(71) Solicitant:
• **CENTRUL DE CHIMIE ORGANICĂ AL
ACADEMIEI ROMÂNE "C.D. NENIȚESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202B,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **JERCA FLORICA ADRIANA, BD.UNIRII,
NR.37, BL.A4, SC.4, ET.4, AP.89,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **JERCA VALENTIN VICTOR, BD.UNIRII,
NR.37, BL.A4, SC.4, ET.4, AP.89,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BANU DORIANA NICOLETA,
STR.RĂSCOALA 1907, NR.10, BL.14, SC.1,
ET.2, AP.11, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **Ghibu Emilian, BD.CHIȘINĂU, NR.26,
BL.M15, SC.B, ET.2, AP.67, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **SOLUȚII POLIMERICE PENTRU DECONTAMINAREA
CHIMICĂ ȘI RADIOCHIMICĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
AL ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor soluții apoase polimerice pentru decontaminarea (radio) chimică a suprafețelor contaminate cu agenți toxici. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea fizică în mediu apos la temperatura ambiantă a alcoolului polivinilic (APV) cu grad de hidroliză mai mic de 90% sau APV modificat chimic având conținut molar de 5...10% acid cinamic, cu trei sau patru dintre aditivii ce urmează: acid etilendiaminotetraacetic 0, 5% masic, hidroxipropil metilceluloza, 2,5% masic, poloxamer F68

2% masic, colorant 0,03% masic și/sau glicerină 5% vol. Astfel, se obțin soluții apoase de polimer cu o gamă largă de viscozități și proprietăți reologice adecvate pentru decontaminarea polivalentă a suprafețelor metalice sau ceramice, netede sau poroase, plane sau verticale, prin depunerea unor pelicule exfoliante biodegradabile prin pulverizare, întindere sau imersare.

Revendicări: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2021 00130
Data depozit 26-03-2021

RO 135935 A0

24

SOLUȚII POLIMERICE PENTRU DECONTAMINAREA CHIMICĂ ȘI RADIOCHIMICĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE AL ACESTORA

Florica Adriana Jerca, Valentin Victor Jerca, Nicoleta Doriană Banu, Emilian Ghibu

1. Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Prezenta invenție se referă la obținerea unor soluții polimerice apoase pe bază de alcool polivinilic (APV) ce se pot utiliza în decontaminarea obiectelor și suprafețelor ceramice sau metalice, netede sau poroase, de agenții chimici și radiochimici absorbiți sau depuși pe suprafața acestora. Contaminarea se referă la orice formă de agent toxic nedorit ce se acumulează, se reține sau se depune pe suprafețe, echipamente, structuri, sau chiar arii largi, ce conduce la limitarea activității oamenilor și a imposibilității utilizării acestora. Contaminarea poate surveni în urma dezastrelor chimice, biologice, radiologice și nucleare (CBRN), cauzate de eliberarea accidentală sau deliberată a agenților tip CBRN. Aceste tipuri de contaminare pot conduce la probleme grave de sănătate atât pentru oameni cât și pentru animale, ceea ce impune utilizarea unor tehnici de decontaminare eficiente care să combată aceste efecte nedorite.

2. Descrierea stadiului actual

În ultimul deceniu au fost folosite numeroase tehnici și procedee care să reducă expunerea și împrăștierea contaminării CBRN, survenite în urma unor accidente de tip radio-nuclear sau a unor atacuri teroriste. [1-4] Aceste tehnici sunt menite să protejeze indivizii și bunurile prin intermediul decontaminării. Până în prezent s-au folosit pentru decontaminare metode chimice, fizice și termice ce includ folosirea aerului comprimat, puterea criogenică a dioxidului de carbon, folosirea aburului supraîncălzit, precum și curățare cu abur, apă presurizată, spălare cu apă, periaj manual, periere automată, sablare cu burete, sablare cu aer cald, ardere uscată, spălare cu solvent, curățare cu vid și curățare cu ultrasunete. [5-9]

Dezvoltarea unor tehnici îmbunătățite de decontaminare a suprafețelor radiologice pot duce la reducerea dozei, la reducerea timpului de nefuncționare și la economii majore de costuri în curățenia efectuată în diferitele faze de funcționare și închidere a instalațiilor. Tehnicile de

Adij

decontaminare a suprafețelor au o gamă largă de scopuri, precum și amploare și complexitate crescută. Aceste metode pot fi utilizate pentru a elimina contaminarea fixă și/sau liberă, fără a perturba suprafața substratului. Decontaminarea trebuie să fie eficientă, permițând eliminarea oricărui agent CBRN ce se află pe suprafața contaminată fără a lăsa reziduuri pe suprafața în cauză și fără a o deteriora [5]. Deși există numeroase soluții eficiente pentru decontaminare, rămân totuși anumite dezavantaje în orice tip de procedură, precum: generarea deșeurilor secundare în urma procesului de decontaminare, distrugere acestor deșeurii, eficiența scăzută în cazul unor anumiți agenți contaminanți și folosirea de agenți toxici și corozivi pentru decontaminare avansată.

Prezenta invenție oferă o soluție la una sau mai multe dintre aceste probleme.

Alcoolul polivinilic (APV) este un polimer foarte cunoscut pentru proprietățile sale fizico-chimice, care se produce la scară industrială ceea ce îl face ușor accesibil în orice cantitate (de la grame la tone). Acest polimer prezintă o serie de caracteristici atractive: solubilitate în apă, biodegradabilitate, toxicitate foarte scăzută, adeziune foarte bună, proprietăți peliculogene crescute și nu este cancerigen. În funcție de viscozitatea soluției de APV tință, soluțiile polimerice pot fi aplicate pe diverse suprafețe prin mai multe metode, cum ar fi: pensulare, pulverizare sau întindere cu o rolă. [10] În stare uscată peliculele de APV devin foarte elastice și flexibile, facilitând procesul de exfoliere. Ținând cont de toate aceste avantaje descrise, în vederea decontaminării chimice și radiochimice, au fost realizate procedee de obținere a unor amestecuri polimerice pe bază de APV în mediu apos cu rol în decontaminare polivalentă. Cunoscând proprietățile de material ale APV-ului, soluțiile pot fi adaptate cu ușurință astfel încât să îndeplinească orice criteriu de performanță în vederea decontaminării (radio)chimice. Aceste soluții polimerice prezintă un grad minim de toxicitate pentru mediu, și după folosire peliculele rezultate se pot distruge cu ușurință.

3. Problema tehnică

Cele mai des întâlnite probleme tehnice în decontaminarea (radio)chimică sunt legate de aplicabilitate, selectivitate, toxicitate, și costuri mari de distrugere a materialului contaminat. Din aceste considerente este necesară dezvoltarea unor sisteme de decontaminare eficiente, și cu costuri reduse ce se adresează unei utilizării largi (decontaminare polivalentă), prietenoase cu mediul.

4. Soluția tehnică

Soluția tehnică propusă reprezintă obținerea de soluții polimerice pe bază de APV prietenoase cu mediul util în decontaminarea polivalentă chimică și radiochimică a suprafețelor netede și poroase, metalice și ceramice, orizontale sau verticale.

- a) Pentru a reduce *gradul de toxicitate* al soluțiilor polimerice la utilizare, dar și pentru a *facilita distrucția peliculelor* rezultate în urma decontaminării, în procedeul de obținere al soluțiilor polimerice sunt folosite componente netoxice, și prietenoase cu mediul înconjurător: (i) ingredient principal: APV; (ii) aditivi: poloxameri, celuloză, EDTA, glicerină, coloranți; (iii) solvenți: apă și etanol.
- b) Pentru a îmbunătăți *rezistența la rupere* a peliculelor în timpul exfolierii, mai ales de pe suprafețele poroase sau denivelate, APV-ul este amestecat cu poloxameri, cunoscuți sub numele comercial de pluronici. În stare uscată, pluronicii conferă un grad mai mare de rezistență la rupere a peliculelor mai groase ce urmează a fi exfoliate.
- c) În compoziția soluției inițiale, celuloza are rol de a *crește aderența* la suprafețele netede verticale, ajustând viscozitatea soluției polimerice.
- d) Pentru *decontaminarea radiochimică* în amestecurile țintă este introdus EDTA. Acest compus este cunoscut în chimia coordinativă pentru capacitatea crescută de coordonare a unor cationi metalici de tipul Mn(II), Cu(II), Fe(III), Pb(II) dar și Co(III) prin intermediul grupărilor amino și carboxil.
- e) Pentru ca soluțiile polimerice să poată fi folosite în *decontaminare polivalentă*, proprietățile de material ale APV-ului sunt îmbunătățite prin modificare chimică cu unități de acid cinamic în catena laterală, astfel încât APV-ul modificat să rămână solubil în amestecuri de apă:etanol. Introducerea unităților de acid cinamic în catena laterală permite reticularea fotochimică a catenelor de APV în prezența radiațiilor UV. Astfel că, prin reticularea fotochimică ulterioară reziduurile (radio)chimice aflate pe diverse suprafețe sunt înglobate fizic și blocate eficient și neselectiv în material. Filmele polimerice rezultate își păstrează elasticitatea și pot fi îndepărtate cu ușurință după uscare prin exfoliere fără a deteriora sau a rupe pelicula.
- f) Folosirea amestecurilor de solvent etanol:apă favorizează solubilizarea APV-ului nemodificat și modificat chimic și *reduce considerabil timpul de uscare al peliculelor polimerice*.

g) Pentru a *mări vizibilitatea la aplicarea* soluțiilor de decontaminat pe anumite suprafețe închise la culoare, în amestecurile de interes se introduce colorant pentru a delimita ariile acoperite de cele neacoperite, facilitând considerabil munca executantului.

5. Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Prezenta invenție oferă avantaje față de tehnicile utilizate în domeniu în care pot fi generate fluxuri de deșeuri suplimentare care trebuie stocate, gestionate și / sau prelucrate în continuare. De exemplu, lichidele care odată aplicate devin radioactive pot prezenta scurgeri și riscuri suplimentare de contaminare. Sablarea sau alte tehnici de îndepărtare mecanică, cum ar fi măcinarea, măcinarea și scabierea, generează moloz, resturi și praf care pot pătrunde în aer, prezentând în continuare risc pentru personal și răspândind contaminarea. Alte avantaje sunt:

- a) Soluțiile de acoperire dezvoltate sunt prietenoase cu mediul dar și cu executantul, datorită compoziției pe bază de apă și aditivi netoxici, stabili din punct de vedere chimic.
- b) Peliculele contaminate pot fi reciclate și/sau distruse, inclusiv cele pe bază de APV modificat cu acid cinamic, datorită reversibilității reacției fotochimice de reticulare.
- c) Soluțiile polimerice ce urmează a fi aplicate pe suprafețe extinse nu conțin compuși organici volatili (VOC), respectând normele USEPA în privința emisiilor nocive VOC.
- d) Raportul între costurile de producție al soluțiilor polimerice versus performanță este unul satisfăcător, deoarece toate componentele folosite sunt produse la scară industrială.
- e) Procedul de laborator poate fi ridicat la scară industrială cu ușurință datorită costului redus de energie, deoarece procesul tehnologic de obținere a soluțiilor polimerice constă într-un proces de amestecare fizică continuu la temperatură ambiantă.
- f) Soluțiile polimerice finale se pot stoca în condiții ambiante pe termen lung, datorită stabilității chimice a componentelor folosite în obținerea acestora.
- g) În funcție de viscozitatea soluției polimerice finale, acestea pot fi depuse pe suprafețele contaminate prin mai multe metode, cum ar fi pensulare (suprafețe mici sau moderate), imersare (obiecte mici) sau pulverizare (suprafețe mari).
- h) Soluțiile polimerice dezvoltate se adresează mai multor tipuri de suprafețe contaminate: metalice și ceramice, netede sau poroase, plane sau verticale.
- i) Soluțiile polimerice prezintă eficiență în decontaminare (radio)chimică polivalentă.

- j) Soluțiile polimerice preparate din apă:etanol prezintă un timp de uscare mai rapid comparativ cu cele pe bază de apă.

6. Descriere

În vederea obținerii unor soluții polimerice eficiente în decontaminarea (radio)chimică au fost realizate mai multe tipuri de soluții pe baza de APV ce se adresează unei game variate de suprafețe de decontaminat, care au la bază același procedeu de obținere după cum urmează:

Într-un balon cu fund rotund de 50 mL se cântăresc 3 g de APV (cu grad de hidroliză <90%) sau APV modificat chimic (5-10% conținut molar de acid cinamic) peste care se adaugă între 30 mL de apă distilată, sau respectiv 30 mL amestec volumetric de apă:etanol = 80:20. Pentru a obține soluțiile polimerice finale și a ajusta viscozitatea soluției funcție de suprafața țintă, peste soluția de APV se adaugă trei sau patru aditivi diferiți (cantiități exprimate în procente masice față de APV) după cum urmează: 0,5 % acid etilendiaminotetraacetic (EDTA) cu rol în decontaminare, 2,5 % hidroxipropil metilceluloza (HPMC) pentru creșterea aderenței la diverse suprafețe, 2 % pluronic F68 și/sau 5 vol % glicerină pentru creșterea rezistenței la rupere în stare uscată, 0,03 wt% colorant pentru a marca suprafețele tratate prin colorare de cele netratate. După adăugarea aditivilor, amestecul este omogenizat cu ajutorul agitării mecanice timp de 24 h înainte de putea fi stocat și utilizat. Astfel, se obțin soluții polimerice cu timpi diferiți de uscare.

În continuare sunt prezentate exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1: Suprafețe netede ceramice sau metalice contaminate cu un singur tip de agent (radio)chimic

Pentru acest tip de decontaminare soluția se poate prepara pe bază de APV nemodificat chimic în apă așa cum a fost prezentat mai sus. Pentru a obține amestecul final, la această soluție se adaugă următorii aditivi: 0,5 wt% EDTA, 2,5 wt% HPMC, 0,03 wt% colorant. Principalul avantaj al soluțiilor pe bază de HPMC este viscozitatea ridicată a soluției obținute ce poate fi aplicată prin pensulare pe orice fel de suprafețe netede plane sau verticale. Acest tip de amestec se pretează pentru decontaminarea spațiilor închise, cu arii de acoperire moderate. *Timp de uscare de 5-6 h funcție de grosimea peliculei.*

Exemplul 2: Suprafețe poroase ceramice sau metalice contaminate cu un singur tip de agent (radio)chimic

Pentru acest tip de decontaminare soluția se poate prepara pe bază de APV nemodificat chimic în amestec volumetric de apă:etanol = 80:20 așa cum a fost prezentat mai sus. Pentru a obține amestecul final, la această soluție se adaugă următorii aditivi: 0,5 wt% EDTA, 2 wt% pluronic F68, 0,03 wt% colorant. Poloxamerul F68 este un copolimer de tip tribloc compus din un bloc central hidrofob (tip polioxipropilenă) și două blocuri terminale hidrofile (tip polioxietilenă). Principalul avantaj al soluțiilor pe bază de F68 constă în îmbunătățirea elasticității și a rezistenței la rupere a peliculelor polimerice în stare uscată. Viscositatea finală a acestei soluții permite aplicarea prin pensulare sau sprayere pe orice fel de suprafețe poroase plane sau verticale. Acest tip de amestec se pretează pentru decontaminarea spațiilor închise și deschise, cu arii de acoperire moderate sau mari. *Timp de uscare de 75 min.*

Exemplul 3: Suprafețe poroase ceramice sau metalice contaminate cu mai mulți agenți (radio)chimici

Pentru acest tip de decontaminare polivalentă soluția se poate prepara pe bază de APV modificat chimic (7% acid cinamic). Pentru aceasta APV-ul modificat, Pluronic F68, EDTA și colorantul se dizolvă în 30 mL amestec volumetric de solvenți de apă:etanol:glicerină = 75:20:5. Viscositatea finală a acestei soluții permite aplicarea prin pensulare sau sprayere pe orice fel de suprafețe poroase plane sau verticale. În urma adăugării de glicerină s-a observat o elasticitate comparabilă a peliculelor reticulate fotochimic cu cea obținută la exemplul 2. Acest tip de soluție polimerică se pretează pentru decontaminarea spațiilor închise și deschise, cu arii de acoperire moderate sau mari. *Timp de uscare de 60 min.*

REFERINȚE

- [1] M. Kako, K. Hammad, S. Mitani, P. Arbon, Prehosp Disaster Med, 2018, 33 (2), 182-190. DOI: 10.1017/S1049023X18000043
- [2] D. Pulpea, M. Bunea, T. Rotariu, R. Ginghină, G. Toader, Journal of Military Technology, 2019, 2 (1), 43-52. DOI: 10.32754/jmt.2019.1.09
- [3] C. Dragolici, F. Dragolici, Rom. Journ. Phys., 2014, 59 (9-10), 920-929.
- [4] G. Edgington, S. Dong, G. M. Lui, H. Wuh, S. L. Sherman, EP1998907A1, 2008.
- [5] J. Matthew, V. Rajamani, WO2015175911A1, 2015.
- [6] G. Edgington, A. Mylonakis, US 9 757 603 B2, 2017.
- [7] G. Edgington, S. Dong, G. M. Lui, H. Wuh, S. L. Sherman, US 9.458,419 B2, 2016.
- [8] F. Cuer, S. Faure, EP2588148B1, 2014.
- [9] G. Edgington, K. L. Gotto, EP 2 162 498 B1, 2011.
- [10] D. Pulpea, International conference KNOWLEDGE-BASED ORGANIZATION, 2018, 24 (3), 191-196. DOI: 10.1515/kbo-2018-0158

SOLUȚII POLIMERICE PENTRU DECONTAMINAREA CHIMICĂ ȘI RADIOCHIMICĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE AL ACESTORA

Florica Adriana Jerca, Valentin Victor Jerca, Nicoleta Doriană Banu, Emilian Ghibu

Revendicări

Prin prezentul brevet solicităm dreptul de protecție asupra:

1. *Soluțiilor polimerice dezvoltate* pentru decontaminarea (radio)chimică **caracterizate prin aceea că**: îmbină un timp de uscare scurt și acțiune polivalentă în decontaminare, având o compoziție pe bază de apă/etanol și aditivi netoxici, stabili din punct de vedere chimic: (i) ingredient principal: APV modificat sau nemodificat chimic; (ii) aditivi: poloxameri, celuloză, EDTA, glicerină, coloranți.
2. *Soluțiilor polimerice dezvoltate* pentru decontaminarea (radio)chimică conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**: după uscare peliculele pot fi reciclate sau distruse cu ușurință datorită componentelor netoxice și biodegradabile. Într-o variantă de realizare, metoda permite stocarea materialului contaminat și eliminarea sa ulterioară. Alternativ, eliminarea poate fi efectuată imediat.
3. *Procedeului de obținere al soluțiilor polimerice* conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pot fi folosit la decontaminarea polivalentă a suprafețelor metalice și ceramice, netede sau poroase, plane sau verticale, în funcție de viscozitatea soluției polimerice folosite. Compoziția apoasă de polimer poate avea o gamă largă de vâscozități și proprietăți reologice, astfel putând fi controlată difuzia soluției apoase de polimer în substratul contaminat pentru o curățare profundă. Soluțiile polimerice pot fi utilizate în decontaminarea care implică radionuclizi, agenți de război chimici, substanțe chimice toxice, precum și alți contaminanți.
4. *Procedeului de obținere al soluțiilor polimerice* conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluțiile polimerice se pot aplica prin pulverizare, imersare, sau întindere pe suprafețele de interes printr-o tehnologie simplă și ușor adaptabilă la fluxul tehnologic de producere a acestora. Această varietate de metode de aplicare permite depunerea unor pelicule umede suficient de groase pe suprafețe neorizontale pentru a rezulta într-o peliculă uscată cu o rezistență suficientă pentru a permite îndepărtarea prin decojire sau exfoliere a filmului.