



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00078**

(22) Data de depozit: **27.01.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2015** BOPI nr. **10/2015**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. **3/2011**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA
HULUBEI", STR. ATOMIȘTILOR NR.407,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DRĂGUȘIN MITICĂ, STR.ATOMIȘTILOR
NR.407, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 6485813 B1; RO 105188

(54) **PROCEDU DE OBTINERE A MATERIALELOR ȘI
DISPOZITIVELOR DE UTILIZARE A ACESTORA LA
MANIPULAREA ÎN SIGURANȚĂ A SUBSTANȚELOR
PERICULOASE ȘI A ALTOR SUBSTANȚE POLUANTE**



1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a materialelor și a dispozitivelor de utili-
zare a acestora, pentru manipularea în siguranță a substanțelor periculoase și a altor subs-
3 tanțe poluante.

Substanțele periculoase și poluante asupra cărora acționează materialele și dispozi-
5 tivele de utilizare sunt împrăștiate, accidental, pe suprafețe solide, suprafața apelor de supra-
față sau subterane. Substanțele poluante sunt din categoria petrolului și a derivaților
7 acestuia: benzine, motorine, păcură, uleiuri. Substanțele periculoase sunt cele din listele
aprobate prin lege, fie că sunt hidrofile, hidrofobe sau amfilice.

9 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu care
să asigure protecția mediului și reciclarea unor categorii de deșeuri.

11 În documentul **WO 071167** și în brevetele **US 5720832** și **US 5419955**, sunt descriși
superabsorbanți polimerici, utilizați în domeniul managementului solului, în domeniul irigațiilor
13 și pentru evitarea eroziunii solului datorită acțiunii apei și vântului, sau în scopuri sanitaro-
igienice. Superabsorbanții sunt depuși pe fibre de lemn prin aplicare de radiații în ultraviolet.
15 Totodată, în cazul poluării cu produși petrolieri, se recomandă aplicarea produselor
Petroisorbo - un produs al companiei Polymers Inc., sau Petrobond - un produs al companiei
17 Nochar - SUA. Dezavantajele acestor procedee și produse sunt legate de faptul că fabrica-
rea se bazează pe materii prime primare și nu pe deșeuri, acționează pentru a rezolva pro-
19 bleme punctuale (prevenire eroziune, dezvoltarea rădăcinilor plantelor, materiale absorbante
de uz sanitar, ori recuperare petrol și produși petrolieri de pe suprafața apelor și a solului),
21 sunt scumpe și sunt pentru un singur ciclu de utilizare. Pe de altă parte nu sunt descrise
metode de acționare rapide la situații de urgențe în cazuri de poluări accidentale.

23 În brevetul de invenție **RO 115805/2000**, este descris procedeul de obținere prin
iradiere tehnologică cu radiații gamma emise de radioizotopul Cobalt-60 de mare activitate
25 (0,37 PBq) a superabsorbanților polimerici pe bază de copolimeri ai acrilamidei și acrilatului
de sodiu sau potasiu, utilizați industrial la managementul solurilor, iar în brevetele de invenție
27 **RO 112356/1998** și **RO 116009/2000**, sunt descrise procedee de obținere prin iradiere
tehnologică a unor polimeri anionici solubili în apă, în cazul acestei invenții utilizându-se
29 lianții pe bază de acid poliacrilic sau de copolimeri ai acestuia cu polizaharide sau acetate
de vinil. Produsele obținute pe baza acestor brevete românești sunt utilizate în procedeul de
31 față, extinzând și diversificând domeniul de utilizare.

În brevetul **US 6485813**, este descris un mediu compozit, utilizat în special în
33 domeniul medical care constă dintr-un strat de material adsorbant dispus între două benzi,
în care materialul adsorbant este constituit din particule ale unui ingredient activ selectat
35 dintre rășini iodurate, cărbune activ, alumină activată, pulberi de aluminiu, pulberi de nichel,
alumino-silicați, rășini schimbătoare de ioni, zeoliți, materiale ceramice, pământuri diatomeice
37 și materiale celulozice, particule de liant și particule de stabilizare și la un procedeu de
obținere a acestui material compozit.

39 Brevetul **RO 105188** se referă la o substanță reziduală adsorbantă de produse
petroliere, care este constituită din nămolul rezidual rezultat în industria petrochimică, care
41 este alcătuit, în mare parte, din carbonat de calciu îmbibat cu produse petroliere, nămolul
fiind mărunțit și uscat la 100°C.

43 Procedeul de obținere conform invenției constă în reutilizarea deșeurilor prin mărun-
țirea acestora prin granulare mecanică într-un granulator prevăzut cu trei cuțite rotitoare,
45 două fixe și cu turație variabilă de alimentare cu materialele de granulat din categoria poli-
uretan rigid, polipropilenă tratată termic și paie. Prin același procedeu, deșeurile din cons-
47 trucții sunt mărunțite în moara cu bile, iar deșeurile textile sunt mărunțite prin dărăcire.
Pulberile rezultate din deșeurile din construcții, din categoria cărămidă, beton, mortare, sunt

RO 126118 B1

amestecate cu acid poliacrilic, obținut conform brevetelor de invenție RO 112356/1998 și	1
RO 116009/2000 , ca liant și un afânător din categoria bicarbonaților de sodiu și amoniu, și	3
apoi uscate în cuptoare cu microunde, după care sunt regranulate, pentru a obține granulația	5
potrivită aplicației. Aceste granule (denumite Poromat) nu ard și nu sunt împrăștiate de vânt	7
când sunt utilizate pe suprafețele solide, înlăturând dezavantajele granulelor din poliuretan	9
rigid, paie sau textile dărăcite. Granulele rezultate sunt utilizate ca atare (vrac) sau introduse	11
în dispozitive sub formă de perne și suluri de diferite dimensiuni, astfel încât să fie ușor de	13
manipulat și aplicat pe suprafețele poluate accidental. Pentru constituirea de baraje colec-	15
toare pe suprafața apelor, sulurile sunt prevăzute cu sisteme de prindere rapidă, la capete	17
și la mijloc. Diametrul sulurilor este de minimum 10 cm și maximum 40 cm, iar lungimea este	19
de minimum 1 m și maximum 4 m. Dimensiunea pernelor este de 90 x 90 x 10 cm. Asupra	21
substanțelor periculoase și poluante hidrofili, se utilizează amestecuri de superabsorbanti	23
sintetici, polimerici, obținuți conform brevetului de invenție RO 115 805/2000 cu textile	25
(inclusiv deșeuri din celuloză sau paie), pentru poluanții hidrofobi, sunt utilizați absorbantii	27
din poliuretan rigid, textile sau granulele din deșeuri din materiale de construcții reciclate, iar	29
pentru poluanții amfifilici, sunt amestecuri ale materialelor descrise mai sus. Pentru securita-	31
tea muncii la manipularea substanțelor periculoase prin acest procedeu, sunt confecționate	33
bandaje adezive, nepermanente, aplicate pe pielea afectată a lucrătorilor, partea absorbantă	35
fiind constituită din superabsorbanti polimerici din copolimeri acrilamidă-acrilat de sodiu sau	37
din metacrilat de hidroxi-elil sub formă de folie de hidrogel, cu dimensiunile maxime de 2,5	39
x 2,5 x 0,01 cm. Pansamentul este un material compozit, alcătuit din plasă din poliesteri și	41
hidrogel, fiind biocompatibil.	43
Scopul invenției este acela de a asigura protecția mediului și sănătatea lucrătorilor	45
și populației prin utilizarea procedului de obținere a unor dispozitive de intervenție rapide,	47
în caz de poluări accidentale ale suprafețelor solide, ale apelor de suprafață și subterane cu	49
produse periculoase sau poluante. În același timp, se realizează reciclarea unor categorii de	
deșeuri rezultate din diferite activități, care sunt utilizate pentru intervenție în caz de poluare	
accidentală sau la manipularea în siguranță cu produse periculoase sau poluante ceea ce	
completează scopul invenției, prin prelungirea duratei de viață și utilizare a materialelor	
reciclate și reutilizate.	
Prin procedeul conform invenției, sunt înlăturate dezavantajele menționate anterior,	
prin aceea că acesta cuprinde următoarele etape:	
- amestecarea deșeurilor granulate și sitate cu o soluție apoasă de acid poliacrilic de	
concentrație 1...3%, până la obținerea unei paste fluide cu un conținut de apă de maximum	
50%;	
- adăugarea unui afânător chimic într-o concentrație de 1..2%, raportată la cantitatea	
de acid poliacrilic;	
- tratarea termică la 50...70°C;	
- granularea, sitarea și ambalarea sub formă de suluri și perne confecționate din	
materiale textile cu ochiuri între fibre de la 60 până la 1200 μm.	
Prin aplicarea procedului conform invenției, se obțin următoarele avantaje:	
- se prelungește durata de utilizare a materialelor;	
- se protejează resursele naturale prin utilizarea unor deșeuri care sunt reciclate;	
- costuri scăzute.	
Intervenția rapidă pentru limitarea consecințelor asupra mediului la poluări acciden-	
tale este asigurată prin montarea de sisteme de prindere rapidă și desfășurare a sulurilor pe	
suprafața apelor de suprafață, prin conceperea unor suluri cilindrice la depoluări ape sub-	
terane, prin confecționarea de perne la acționare și colectare rapidă a poluanților de pe	
suprafețe solide și lichide, inclusiv de pe pielea lucrătorilor.	

Dispozitivele de utilizare sunt confecționate din materiale nețesute ranforsate sau din plase cu ochiuri mai mici de 1 mm din poliesteri, pentru a le crește rezistența mecanică și chimică, pe de o parte, iar pe altă parte, să permită accesul substanței poluante la materialele absorbante din interiorul dispozitivelor, prevenind blocajele datorate tensiunilor superficiale. Sulurile sunt prevăzute cu sisteme de prindere rapidă, confecționate din carabiniere montate la capete și la mijlocul acestora, astfel încât să poată fi montate și demontate foarte rapid baraje pe suprafața apelor. Barajele au rolul de localiza sau de a reține poluanții care plutesc pe suprafața apelor. Sistemele de prindere permit construirea unui baraj alcătuit din două șiruri de suluri, astfel încât la îmbinarea cu două carabiniere din primul șir, se fixează printr-o altă carabinieră situată la jumătatea sulului component din al doilea șir, poluanții fiind astfel reținuți în interiorul barajului.

Se dau în continuare 5 exemple de aplicare a invenției.

Exemplul 1. Procedul de obținere a unui material absorbant sub formă de suluri și perne pentru manipularea substanțelor periculoase și poluante pe bază de deșeuri de materiale de construcție cuprinde următoarele etape:

- amestecarea deșeurilor granulate și sitate cu o soluție apoasă de acid poliacrilic de concentrație 1...3%, până la obținerea unei paste fluide cu un conținut de apă de maximum 50%;

- adăugarea unui afănător chimic într-o concentrație de 1,2%, raportată la cantitatea de acid poliacrilic;

- tratarea termică la 50...70°C;

- granulara, sitarea și ambalarea sub formă de suluri și perne confecționate din materiale textile cu ochiuri între fibre de la 60 până la 1200 μm.

Deșeurile de materiale de construcție se amestecă cu superabsorbanții polimerici de tipul hidrogelurilor polimerice sintetice sub formă de granule într-o proporție de 10...15% superabsorbanți polimerici și 90...85% deșeuri.

Deșeurile sunt constituite din materiale de construcție de tip cărămidă, mortar, beton, din argile, poliuretan rigid, polipropilenă modificată termic și materiale textile.

Superabsorbanții polimerici, sub formă de granule, cu dimensiuni de maximum 0,2 mm, cu caracter anionic de maximum 35%, cu capacitate de gonflare de maximum 500 g/g, obținuți prin iradiere tehnologică în câmp de radiații gamma emise de surse de radiații ale radioizotopului Cobalt-60, așa cum este descris în brevetul de invenție **RO 115805/2000**, se amestecă omogen, în raport de la 1/10, până la 1/5, cu textile reciclate, de preferat din bumbac sau cu deșeuri din celuloză. Amestecul astfel obținut se introduce în perne și suluri. Aceste sisteme de recuperare sunt utilizate pentru a îndepărta de pe suprafețe solide (sol, drum, mese, podele etc.) substanțe contaminate sub formă de soluții apoase cu pH în domeniul 3...12.

După recuperarea substanței contaminante, dispozitivele de recuperare se strâng în saci din fire de polipropilenă căptușiți cu folie de polietilenă și se distrug prin incinerare în instalații destinate acestui scop sau în cuptoarele de calcinare utilizate la fabricarea cimentului. Cantitatea de cenușă este sub 0,5%, astfel încât se realizează minimizarea cantității de deșeuri și reducerea volumului acestora.

În plus, în caz de inundații, pentru construirea de baraje artificiale pentru protecția malurilor și prevenirea inundațiilor, superabsorbanții polimerici cu caracteristicile descrise mai sus se introduc în saci din fire din polipropilenă țesută, astfel încât la un sac cu capacitate de 50 l, se introduc 10 l de nisip, amestecați cu o cantitate de 100...300 g de superabsorbanți, care se umflă cu apă până la completarea volumului de 50 l. Avantajele metodei constau în reducerea timpului de intervenție prin pregătirea sacilor din baraje, prin reducerea

volumului de materiale transportate și creșterea productivității și eficacității intervenției. În cazul în care sunt și poluanți amfifilici, hidrofobi și hidrofilii din categoria celor descriși mai sus, în amestecul cu nisip se vor introduce în raport volumic de 1/1 absorbantii din categoria PUR, PPM, Poromat, paie măcinate, textile dărăcite, resturi de celuloză.

Exemplul 2. În cazul în care există poluanți de natură petrolieră (petrol sau derivatele acestuia), acestea fiind materiale hidrofobe împrăștiate accidental pe suprafața apelor, se utilizează dispozitive de recuperare (suluri și perne umplute cu granule din poliuretan rigid, polipropilenă modificată, paie măcinate), cu dimensiunile precizate mai sus, sau ca atare granulele de poliuretan sau polipropilenă modificată din saci aflați în vrac).

Pentru petrolul aflat pe suprafața apelor, la o temperatură mai mare de 10°C, temperatura de gelifiere a petrolului, capacitatea de absorbție a dispozitivelor este de la 1 g/g la 4 g/g pentru granulele din poliuretan rigid (PUR), de la 1 g/g la 3 g/g pentru polipropilenă modificată termic (PPM) și de la 1 g/g la 2 g/g pentru paie măcinate.

În cazul benzinei împrăștiată accidental pe suprafața apelor, capacitatea de absorbție este de 1 la 8 pentru PUR, 1 la 6 pentru PPM și 1 la 3 pentru paie măcinate.

Sulurile cu diferite diametre sunt prevăzute la capete și la mijlocul acestora cu carabiniere pentru prindere rapidă în cazul constituirii de baraje pe suprafața apelor, astfel încât permit constituirea de baraje multiple, cu prindere în trei puncte cu carabinierele, nepermițând trecerea poluantului la zonele de legare între 2 suluri în linie.

Pentru sol poluat accidental cu produși petrolieri, se utilizează dispozitivele de recuperare pe bază de perne cu compozițiile de umplere pe bază de PUR, PPM, paie măcinate, sau aflate în vrac. În acest mod, se înlătură dezavantajul constituit de împrăștierea granulelor aflate în vrac, care aplicate pe sol, sunt purtate de vânt și sunt inflamabile, prin obținerea de granule tip Poromat, pe bază de lianți din polimeri anionici și pulberi din deșeuri din activitatea de construcții descrise mai sus.

Exemplul 3. Pentru a atinge performanțele din exemplul 2, materialul din care sunt executate dispozitivele de recuperare trebuie selectat astfel încât să fie rezistent mecanic și chimic, și mai ales să permită trecerea poluantului de pe suprafața poluată (apă sau sol) prin ochiurile materialului din care sunt confecționate dispozitivele. Dimensiunile ochiurilor între fibrele materialului dispozitivului (plasă din polietilenă sau polipropilenă sau textile nețesute) sunt de maximum 0,6 mm, pentru recuperarea petrolului de pe suprafața apelor freactice sau de suprafață, ajungând la minimum 0,01 mm, în cazul benzinelor, evitând astfel barierele fizice la accesul poluantului la absorbantii din dispozitivele de utilizare datorate tensiunii superficiale.

Exemplul 4. Modalități de prezentare a produselor:

a) Pentru utilizări casnice (garaje auto, bucătării), produsele sunt prezentate în găleți cu capac, cu capacitate de 40 l, în care sunt 2 suluri (diametru 10 cm, lungime 1,5 m), 10 l vrac PUR, 5 l vrac Poromat, o pernă cu PUR (90 x 30 x 10 cm), un fâraș, o pensulă, o pereche mănuși menajere, o pernă (90 x 90 x 10 cm) cu superabsorbant amestecat cu textile.

b) Pentru utilizări industriale (atelieri de reparații auto, ateliere de prelucrat piese mari, stații CET pe bază de păcură sau alți produși petrolieri lichizi, stații de benzină), se utilizează suluri (diametru 10 cm, lungime 1,5 m), perne (1 x 1 x 0,1), PoroMat, la colete din textile cu capacitate de 1 m³.

Exemplul 5. Pentru stații de comercializare a carburanților sau cisterne mobile care alimentează pe teren autovehicule, la alimentarea cu carburanți apare pericolul împrăstierii accidentale pe sol. Absorbantii tip Poromat sunt confecționați din resturi de materiale de construcții (cărămidă măcinată, mortare pe bază de ciment și var, pământ galben-argilă), care nu sunt inflamabile (nu ard și nu întrețin arderea), nu sunt purtate de vânt, absorb rapid benzina, motorina, uleiuri, se îndepărtează ușor cu carburantul absorbit, și se prezintă vrac, perne sau suluri, cea mai utilizată fiind forma vrac, granule ca atare.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui material absorbant sub formă de suluri și perne pentru manipularea substanțelor periculoase și poluante pe bază de deșeuri de materiale de construcție, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

- amestecarea deșeurilor granulate și sitate cu o soluție apoasă de acid poliacrilic de concentrație 1...3%, până la obținerea unei paste fluide cu un conținut de apă de maximum 50%;

- adăugarea unui afănător chimic într-o concentrație de 1..2%, raportată la cantitatea de acid poliacrilic;

- tratarea termică la 50...70°C;

- granulara, sitarea și ambalarea sub formă de suluri și perne confecționate din materiale textile cu ochiuri între fibre de la 60 până la 1200 μm.

2. Procedeu de obținere a unui material absorbant, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** deșeurile se amestecă cu superabsorbanți polimerici de tipul hidrogelurilor polimerice sintetice sub formă de granule într-o proporție de 10...15% superabsorbanți polimerici și 90...85% deșeuri.

3. Procedeu de obținere a unui material absorbant, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** deșeurile sunt constituite din materiale de construcție de tip cărămidă, mortar, beton, din argile, poliuretan rigid, polipropilenă modificată termic și materiale textile.

