



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00070**

(22) Data de depozit: **02/02/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/09/2018** BOPI nr. **9/2018**

(41) Data publicării cererii:

30/08/2016

BOPI nr. **8/2016**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

• **PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI
NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CIOBANU STELUȚA CARMEN,
ALEEA CETĂȚUIA NR. 2, BL. M17, SC. A,
ET. 3, AP. 20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **GHIȚA RODICA, STR. VIORELE NR.34,
BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPA CRISTINA-LIANA, STR. BORSA
NR. 1-3, BL. 10E, SC. 2, ET.4, AP. 28,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ICONARU SIMONA-LILIANA, ȘOS. VIILOR
NR. 101, BL. 1, SC. 6, ET. 6, AP. 185,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**I. MOBASHERPOUR, E. SALAHI,
M. PAZOUKI, "COMPARATIVE OF THE
REMOVAL OF Pb²⁺, Cd²⁺ AND Ni²⁺ BY
NANO CRYSTALLITE HYDROXYAPATITE
FROM AQUEOUS SOLUTIONS:
ADSORPTION ISOTHERM STUDY",
ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY,
VOL. 5, PP. 439-446, 2012;**
**ERZSEBET-SARA BOGYA,
REKA BARABAS, ALEXANDRA
CSAVDARI, VALENTINA DEJEU,
IOAN BALDEA, "HYDROXYAPATITE
MODIFIED WITH SILICA USED FOR
SORPTION OF COPPER (II)", CHEMICAL
PAPERS, 8th CONFERENCE ON SOLID
STATE CHEMISTRY, VOL. 63 (5),
PP. 568-573, BRATISLAVA, 2009;**
**ALESSIA CORAMI, SILVANO MIGNARDI,
VINCENZO FERRINI, "CADMIUM
REMOVAL FROM SINGLE- AND
MULTI-METAL (Cd + Pb + Zn + Cu)
SOLUTIONS BY SORPTION ON
HYDROXYAPATITE", JOURNAL OF
COLLOID AND INTERFACE SCIENCE,
VOL. 317, PP. 402-408, 2008**

(54)

**PROCEDEU DE OBTINERE A PULBERII
DE HIDROXIAPATITĂ ÎN MATRICE DE SILICIU,
UTILIZATĂ PENTRU APLICAȚII DE MEDIU**



RO 131326 B1

1 Prezenta invenție se referă la obținerea unui material pe bază de hidroxiapatită într-o
matrice de siliciu pentru aplicații de mediu. Una dintre problemele majore cu care se con-
3 fruntă domeniul sănătății publice la nivel global este contaminarea cu diferite metale grele.
Pe de altă parte, ținând cont de faptul că metalele grele nu sunt biodegradabile și că au ten-
5 dința de a se acumula în organismele vii, găsirea unor materiale ieftine și eficiente cu capaci-
tatea de a adsorbi metale grele din apele continentale și/sau reziduale este un obiectiv major
7 la nivel mondial.

Este cunoscut, din articolul "**Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ și Ni²⁺ by
9 nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions**"- Mobasherpour, E.Salahi,
M.Pazouki, **Arabian Journal of Chemistry, Volume 5, October 2012, Pages 439-446**,
11 comportamentul de adsorbție a nano-hidroxiapatitei în raport cu Pb²⁺, Cd²⁺ și Ni²⁺, pentru a se
lua în considerare aplicarea la apele reziduale, metoda fiind aplicată utilizând concentrații
13 de metale în soluție, cuprinse între 100 și 400 mg/l, rezultatele arătând că nano-hidroxiapa-
tita deține un mare potențial de îndepărtare a speciilor cationice de metale grele din apele
15 uzate industriale.

De asemenea, se cunoaște, din "**Hydroxyapatite modified with silica used for
17 sorption of copper(II)**" - Erzsébet-Sára Bogya, Réka Barabás, Alexandra Csavdári,
Valentina Dejeu, Ioan Bâldea - **Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,
19 Babeș-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania - Chemical Papers, vol. 63 (5), pp.
568-573 (2009)**, posibilitatea creșterii capacității de sorbție a hidroxiapatitei prin adăugarea
21 în faza de preparare a silicei de sodiu în mediu de reacție.

Este cunoscut, din articolul "**Cadmium removal from single and multi-metal (Cd,
23 Zn, Pb, Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite**"- Alessia Corami, Silvano
Mignardi, Vincenzo Ferrini - **Journal of Colloid and Interface Science, Volume 317,
25 January 2008, pp. 402-408**, capacitatea ridicată a hidroxiapatitei de îndepărtare a ionilor de
metale grele în apele și solurile contaminate, eliminarea Cd din soluții apoase de hidroxiapa-
27 tita a fost investigată în sisteme cu unul sau mai multe metale. Imobilizarea cadmiului are loc
printr-un mecanism în două etape: complexarea rapidă a suprafeței, urmată de dizolvarea
29 parțială a hidroxiapatitei și schimbarea de ioni cu Ca, rezultând formarea unui hidroxiapatit
care conține cadmiu.

31 Conform studiilor recente, copiii sunt mai susceptibili la intoxicarea cu plumb, organis-
mele lor fiind capabile să absoarbă aproximativ 50% din cantitatea totală de plumb inhalată
33 sau ingerată. De asemenea, s-a observat că efectele intoxicării cu plumb sunt mai pronun-
țate și durează mai mult timp decât în cazul adulților - L. M. Anthony, "**An assessment of
35 the effectiveness of lead pollution reduction strategies in North Lake Macquarie, NSW,
Australia**", **The Science of the Total Environment 2003, 303:25-138**. În plus, efectele
37 expunerii cronice la plumb asupra diferitelor funcții ale organismului uman au fost deja
raportate - H. Y. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M. S. Peng, "**Kinetic research on the
39 sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite**", **Journal of
Environmental Management 2008, 86:319-328**.

41 Pe de altă parte, plumbul a fost folosit la scară largă în diferite ramuri industriale, fiind
un element constituent al materialelor de construcții, țevilor, bateriilor, muniției și vopselurilor.
43 Într-un raport publicat de Agenția pentru Substanțe Toxice și Evidența Bolilor (ATSDR) în
anul 2007, a fost subliniat efectul nociv al plumbului asupra sistemului nervos și al celui
45 reproducător la oameni.

47 Cel mai cunoscut membru al familiei apatitelor este hidroxiapatita (HAp). Hidroxiapa-
tita sintetică, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, a fost utilizată în ultimele decenii pentru diferite aplicații bio-
49 medicale, ca material acoperitor pentru implanturile ortopedice și dentare sau ca material de
umplere pentru diverse leziuni sau defecte, fiind un material similar componentei minerale

naturale prezentă în țesutul uman osos și dentar . Mai mult decât atât, două dintre proprietățile cele mai interesante ale hidroxiapatitei pentru aplicații de mediu sunt: capacitatea de adsorbție a materialelor organice complexe și posibilitatea de a facilita schimbul de ioni ai metalelor grele, R. Barabás, A. Pop, E. S. Bogy, V. Dejeu, "**Synthesis and properties of intelligent biomaterials. In 4th Edition of the National Symposium of Biomaterials**", Biomaterials and Medical-Surgery Applications 2007, vol.18-20, pp.1-12; M. Czerniczyniec, S. Farias, J. Magallanes, D. Cicerone, "**Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects**", Water, Air, & Soil Pollution 2007, vol. 180, pp. 75-82.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în posibilitatea îndepărtării ionilor de Pb^{2+} din apele poluate printr-o metodă simplă pentru aplicații de mediu.

Pentru a spori capacitatea de adsorbție a hidroxiapatitei, conform invenției, trebuie crescută porozitatea acesteia. În acest context, s-a realizat o pulbere de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu. În acest caz, capacitatea de adsorbție a hidroxiapatitei a fost sporită prin acoperire cu un compus pe bază de siliciu, cum ar fi tetraetoxisilan (TEOS) sau metiltrimetoxisilane (MTEOS).

S-a investigat îndepărtarea ionilor Pb^{2+} din soluții apoase cu diferite valori ale pH-ului cu ajutorul nano-pulberilor pe bază de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu obținută în laborator. Capacitatea de îndepărtare a ionilor de Pb^{2+} de către nanopulberile de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu (Si:HAp) a fost investigată prin experimente de lot și prin monitorizarea concentrației de Pb^{2+} în soluții apoase.

Pentru a evalua influența concentrației de plumb din soluțiile apoase au fost realizate experimente de adsorbție. Au fost utilizate soluții de Si:HAp cu concentrații în intervalul $0,1...0,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ și o valoare a pH-ului egală cu 5. Măsurătorile au fost realizate pe 500 mL de soluție (pH = 5) cu o concentrație inițială de plumb de $63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. În fig. 1 este prezentată eficiența de adsorbție a ionilor Pb^{2+} în funcție de concentrația de Pb^{2+} din soluție. Se poate observa că eficiența de îndepărtare a plumbului depinde de concentrația inițială de Pb^{2+} .

Pentru o concentrație de plumb de $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, eficiența de îndepărtare a fost de 98,6%, demonstrând astfel că materialul adsorbant (Si:HAp) are o afinitate puternică pentru ionii de Pb^{2+} . Pentru concentrații inițiale de plumb în intervalul $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}...1,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, s-a putut observa că eficiența de îndepărtare a fost 100%. Astfel se poate deduce că ionii de Pb^{2+} au fost complet îndepărtați din soluțiile apoase.

Pentru studiile privind efectul pH-ului soluției a fost selectată o soluție cu o concentrație inițială de plumb de $0,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O soluție conținând $563 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de ioni Pb^{2+} din $0,9 \text{ g}$ de $Pb(NO_3)_2$ dizolvat în 1 L apă distilată, s-a realizat în această etapă. Fig. 2 prezintă concentrațiile de plumb măsurate în soluții după ce reacția dintre plumb și Si:HAp a avut loc.

Valoarea concentrației de ioni de plumb reținută a fost obținută prin intermediul adsorbției atomice. Eficiența îndepărtării ionilor de plumb a fost calculată folosind formula:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

unde C_0 și C_e sunt concentrațiile inițială și de echilibru a ionilor Pb^{2+} (g/L).

Izoterma de adsorbție a fost obținută prin amestecarea unor soluții având diferite concentrații de Pb^{2+} , cu o cantitate cunoscută de pulbere de Si:HAp până la realizarea echilibrului. A fost, de asemenea, estimată capacitatea de sorbție, definită ca fiind cantitatea de metal reținută pe unitatea de masă. Cantitatea de material adsorbit la echilibru, q_e , a fost determinată cu ajutorul formulei:

RO 131326 B1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

unde: C_0 - concentrația inițială (mg/L); C_e - concentrația de echilibru (mg/L); V - volumul soluției; m - cantitatea de adsorbant (g).

Izoterma Langmuir teoretică este adesea utilizată pentru descrierea adsorbției unei soluții dizolvate dintr-o soluție lichidă, astfel [8-9]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

unde q_m și K_L sunt constantele Langmuir, reprezentând capacitatea maximă de adsorbție pentru încărcarea în starea solidă, respectiv energia constantă asociată căldurii de adsorbție. Cele două constante Langmuir pot fi determinate prin reprezentarea grafică ($1/q_e$) în funcție de ($1/C_e$).

Datele experimentale, precum și modelul Langmuir teoretic, sunt prezentate în fig. 3. Se poate observa graficul ionilor Pb^{2+} adsorbiți pe unitatea de masă de către pulberea de Si:HAp (q_e) în funcție de concentrația de Pb^{2+} rămasă în soluție (C_e). Coeficientul de regresie al izotermei Langmuir la temperatura ambiantă este $R^2 = 0,97305$. Pe de altă parte, transformarea ecuației izoterme neliniare în forma liniară prin intermediul unei metode neliniare nu a ridicat nicio problemă. Așadar, cele două constante Langmuir au fost determinate în urma reprezentării grafice ($1/q_e$) în funcție de ($1/C_e$).

Fig. 4 prezintă reprezentarea grafică a modelului izotermei Langmuir. Se poate observa că datele izotermei corespund ecuației Langmuir cu valoarea maximă a coeficientului de regresie $R^2 = 0,9979$. Pe de altă parte, capacitatea maximă de adsorbție pentru faza solidă (q_m) este 105,485 mg(Pb)/g (Si:HAp). Mai mult, pentru constanta K_L s-a obținut valoarea 9,856 L/mg.

În urma rezultatelor obținute, se poate evidenția faptul că Si:HAp poate elimina ionii Pb^{2+} din soluțiile apoase.

Principalele avantaje ale procedurii propuse sunt următoarele:

- eficiența de îndepărtare a ionilor Pb^{2+} pe intervalul de concentrații în soluții apoase 0,2...1,5 g · L⁻¹ este cuprinsă în intervalul procentual 98,6...100% pentru nanohidroxiapatita în matrice de siliciu (Si:HAp-NPs);

- costurile de obținere ale nanopulberilor de hidroxiapatita dopată cu ioni de siliciu sunt scăzute, materialul fiind recomandat pentru aplicații de depoluare a apelor reziduale și continentale.

RO 131326 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a pulberii de hidroxiapatită prin amestecarea soluțiilor de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în matrice de siliciu utilizată pentru îndepărtarea prin absorbție a ionilor de Pb^{2+} din apele poluate, **caracterizat prin aceea că** se adaugă soluția de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ la un amestec de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și tetraetoxisilan, la o temperatură de 50°C , obținându-se un precipitat sub formă de pulbere, care este separat și se usucă la 80°C , timp de 24 h.

3

5

7

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01);

B82B 1/00 (2006.01);

G21F 9/12 (2006.01)

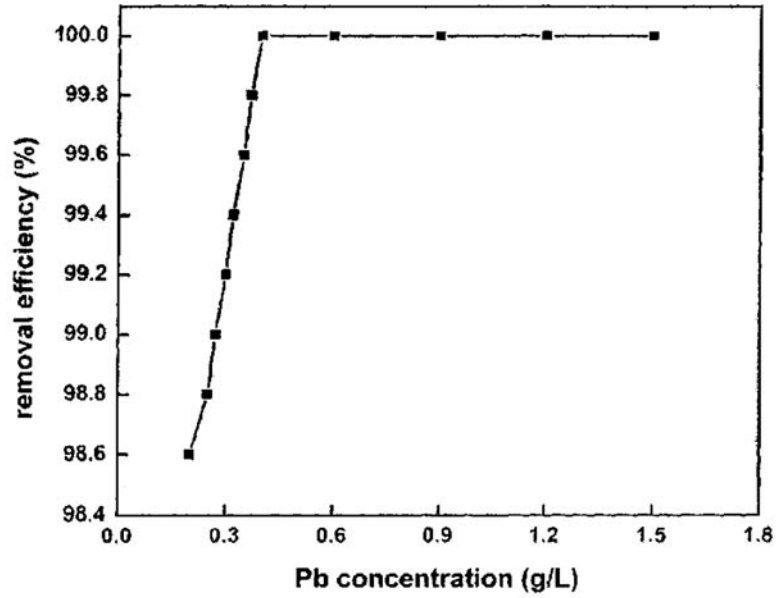


Fig. 1

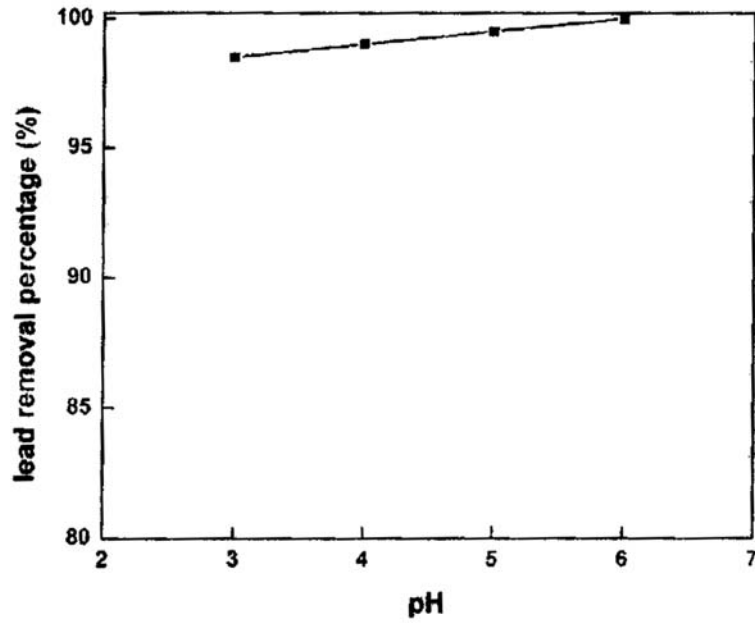


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01);

B82B 1/00 (2006.01);

G21F 9/12 (2006.01)

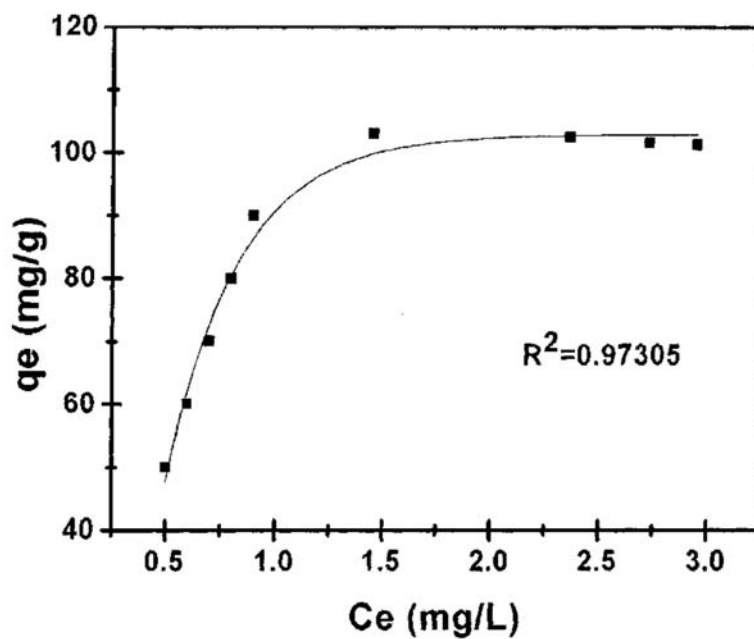


Fig. 3

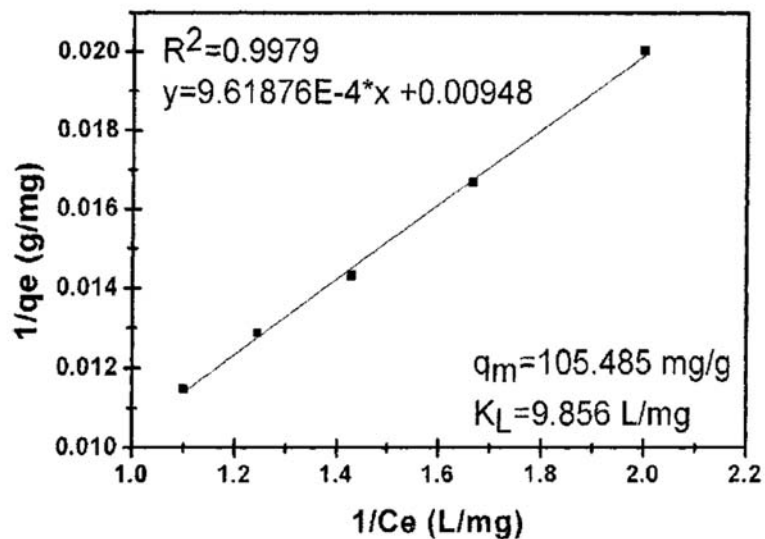


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 445/2018