



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00070

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

(41) Data publicării cererii:
30/08/2016 BOPI nr. 8/2016

(71) Solicitant:
• 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

(54) OBȚINEREA NANOHIĐROXIAPATITEI ÎN MATRICE DE SILICIU PENTRU APLICAȚII DE MEDIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a pulberii de nanohidroxiapatită în matrice de siliciu, utilizată pentru îndepărtarea, prin absorbție, a ionilor de plumb Pb^{2+} din apele poluate, nanopulbera având capacitate mărită de absorbție și costuri de obținere scăzute. Metoda conform invenției are următoarele faze:

a. prepararea soluției 1 pe bază de Si prin dizolvarea tetraetoxisilan în apă deionizată, și agitarea acesteia timp de 2 h pe un agitator magnetic, la temperatura camerei;

b. prepararea soluției 2 prin dizolvarea de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ în apă deionizată, sub agitare continuă, timp de 30 min, la o temperatură de 50°C;

c. prepararea soluției 3 prin dizolvarea $(NH_4)_2HPO_4$ într-un amestec format din apă deionizată și apă amoniacală, sub agitare continuă timp de 40 min la o temperatură de 50°C, picurarea soluției 3 peste amestecul obținut între soluția 1 și soluția 2, sub agitare continuă, timp de 30 min, la o temperatură de 50°C; produsul rezultat Si:HAp se usucă într-o etuvă timp de 24 h la temperatura de 80°C, iar pulbera de Si:HAp rezultată se mojarează, obținându-se nanopulbera de hidroxiapatită în matrice de Si.

Revendicări: 3
Figuri: 4

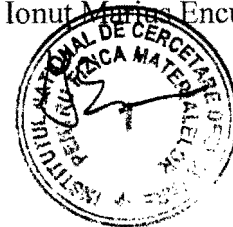


DESCRIEREA INVENȚIEI:
OBȚINEREA NANOHIĐROXIAPATITEI ÎN MATRICE DE SILICIU PENTRU
APLICAȚII DE MEDIU

Prezenta invenție se referă la obținerea printr-o metodă simplă și cu costuri mici a unui material pe bază de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu pentru aplicații de mediu. Se știe că, una dintre problemele majore cu care se confruntă 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 tendința de a se acumula în organismele vii, găsirea unor materiale ieftine și eficiente cu capacitatea de a adsorbi metale grele din apele continentale și/sau reziduale este un obiectiv major la nivel mondial.

Conform studiilor recente, copiii sunt mai susceptibili la intoxicarea cu plumb, organismele lor fiind capabile să absoarbă aproximativ 50% din cantitatea totală de plumb inhalată sau ingerată. De asemenea, s-a observat că efectele intoxicării cu plumb sunt mai pronunțate și durează mai mult timp decât în cazul adulților [1]. În plus, efectele expunerii cronice la plumb asupra diferitelor funcții ale organismului uman au fost deja raportate [2-3]. Pe de altă parte, plumbul a fost folosit pe scară largă în diferite ramuri industriale, fiind un element constituent al materialelor de construcții, țevilor, bateriilor, muniției și vopselurilor. 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 reproducător la oameni.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marin Enculescu



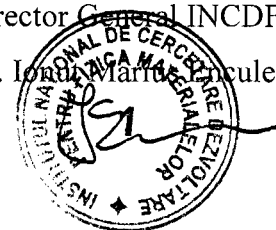
Cel mai cunoscut membru al familiei apatitelor este hidroxiapatita (HAp). Hidroxiapatita sintetică, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, a fost utilizată în ultimele decenii pentru diferite aplicații biomedicale, ca material acoperitor pentru implanturile ortopedice și dentare sau ca material de umplere pentru diverse leziuni sau defecte, fiind un material similar componentei minerale naturale prezentă în țesutul uman osos și dentar [4]. Mai mult decât atât, doua 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 [4-7]. Studii anterioare au arătat că se poate produce un schimb rapid între ionii Pb^{2+} și Ca^{2+} .

Pentru a spori capacitatea de adsorbție a hidroxiapatitei, 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 baza de siliciu, cum ar fi tetraetoxisilan (TEOS) sau metiltrimetoxisilane (MTEOS).

Obiectivul principal a fost de a investiga 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 ($\text{pH} = 5$) cu o concentrație inițială de plumb de $63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. În Figura 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+} .

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Măruț



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 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dizolvat într-un litru de apă distilată, s-a realizat în această etapă. Figura 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:

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

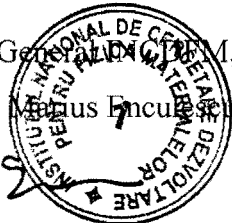
unde C_o și C_e sunt concentrațiile inițială și de echilibru a ionilor Pb^{2+} (g/L).

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:

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

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

Director General D. C. D. M.,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



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

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

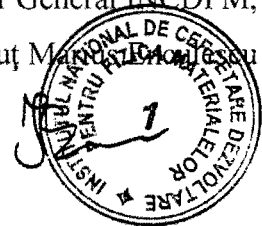
unde q_m și K_L sunt constantele Langmuir, reprezentând capacitatea maximă de adsorbție pentru încărcarea în starea solidă, respectiv energia constantă asociată căldurii de adsorbție. Cele două constante Langmuir pot fi determinate prin reprezentarea grafică $(1/q_e)$ în funcție de $(1/C_e)$.

Datele experimentale, precum și modelul Langmuir teoretic sunt prezentate în Figura 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 nici o problemă. Așadar, cele două constante Langmuir au fost determinate în urma reprezentării grafice $(1/q_e)$ în funcție de $(1/C_e)$.

Figura 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.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Mărgăritescu



REVENDICĂRI

1. Procedul de obținere a pulberilor de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu la scară nanometrică prin coprecipitare la temperaturi joase.
2. Obținerea pulberilor de hidroxiapatită într-o matrice de siliciu la scară nanometrică conduce la un material eficient și ieftin recomandat pentru aplicații practice în depoluarea apelor reziduale și continentale.
3. Prezenta metodă de sinteză și analizele efectuate au arătat că este posibilă obținerea de nanopulberi ce au capacitatea de a adsorbi metalele grele din apele reziduale și continentale.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț M. Enculescu



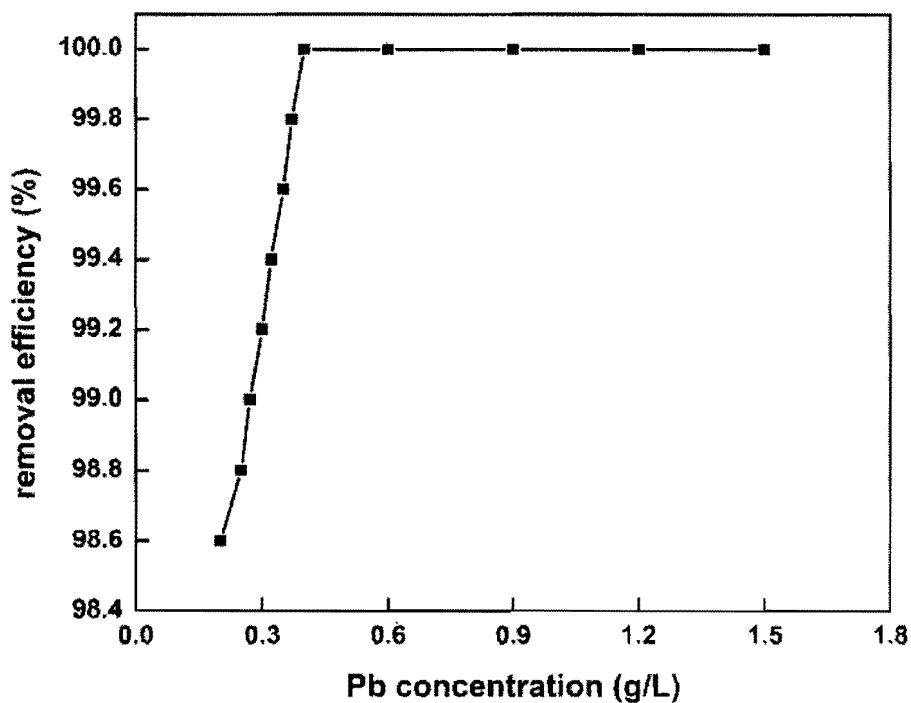
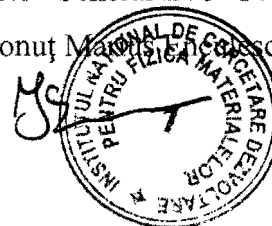


Figura 1: Efectul concentrației inițiale de Pb^{2+} asupra procesului de îndepărtare a plumbului cu ajutorul Si:HAp.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Maximal de Grădescu



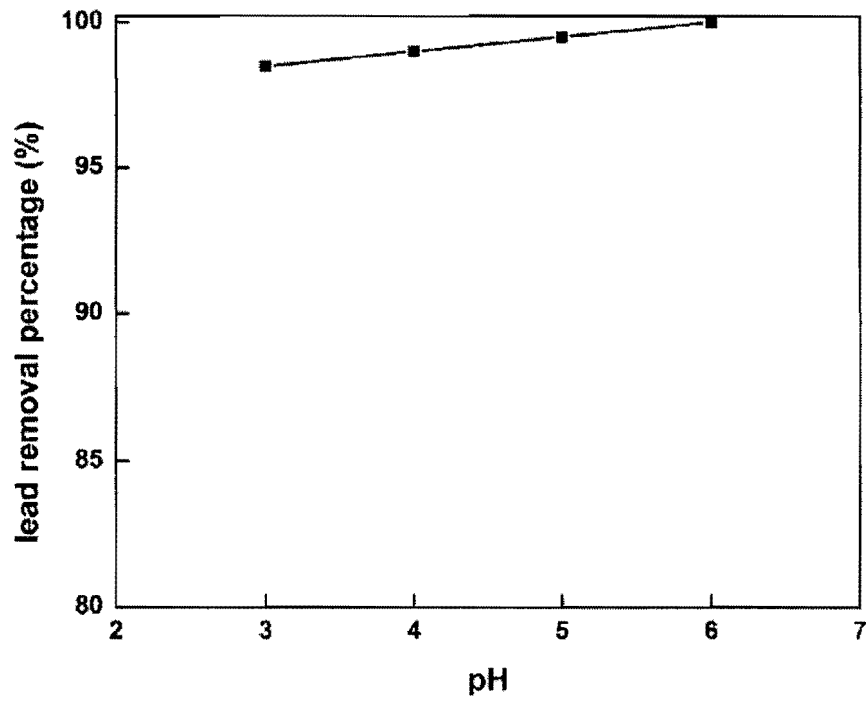
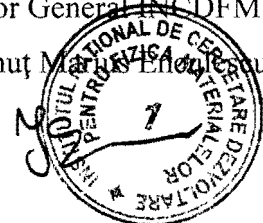


Figura 2: Efectul pH-ului soluției asupra procesului de îndepărtare a ionilor Pb^{2+} de Si:HAp.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marin Ene



H

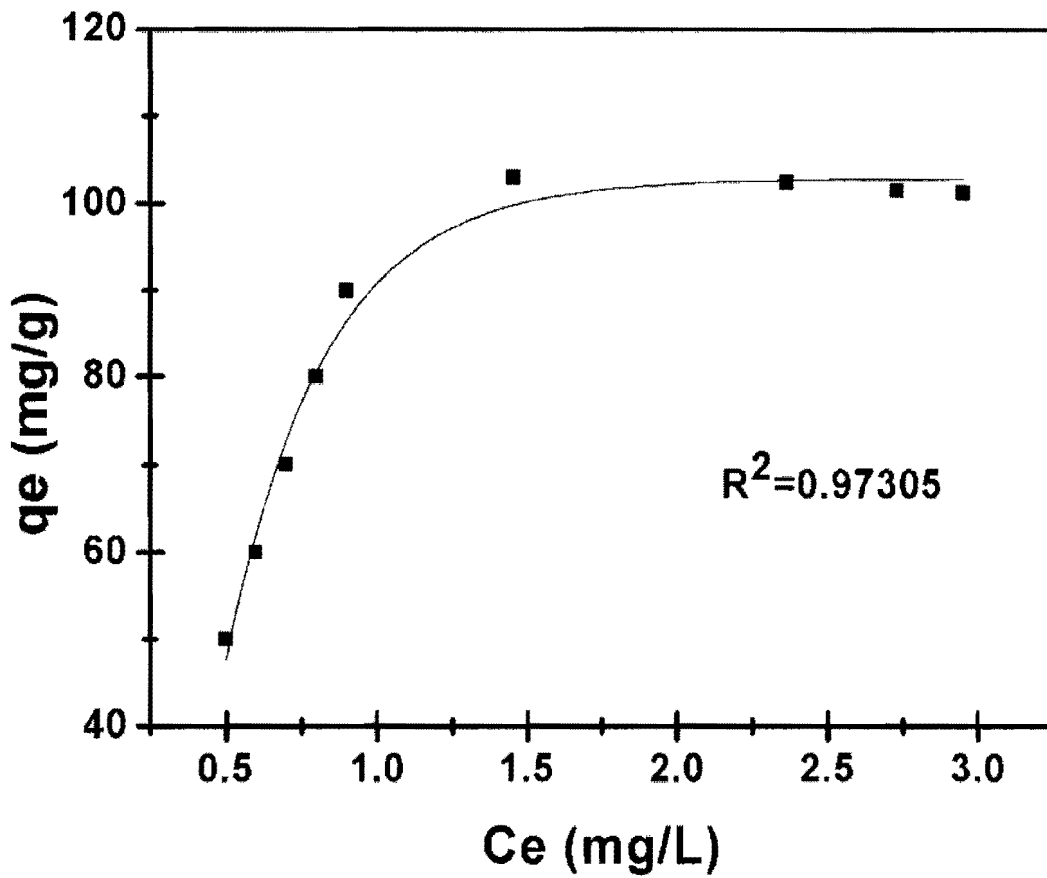
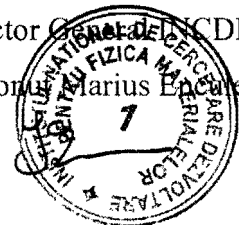


Figura 3: Izoterma Langmuir obținută prin intermediul metodei neliniare pentru adsorbția ionilor Pb²⁺ pe Si:HAp.

Director General ICDFM,
Dr. Ion Marius Epurescu



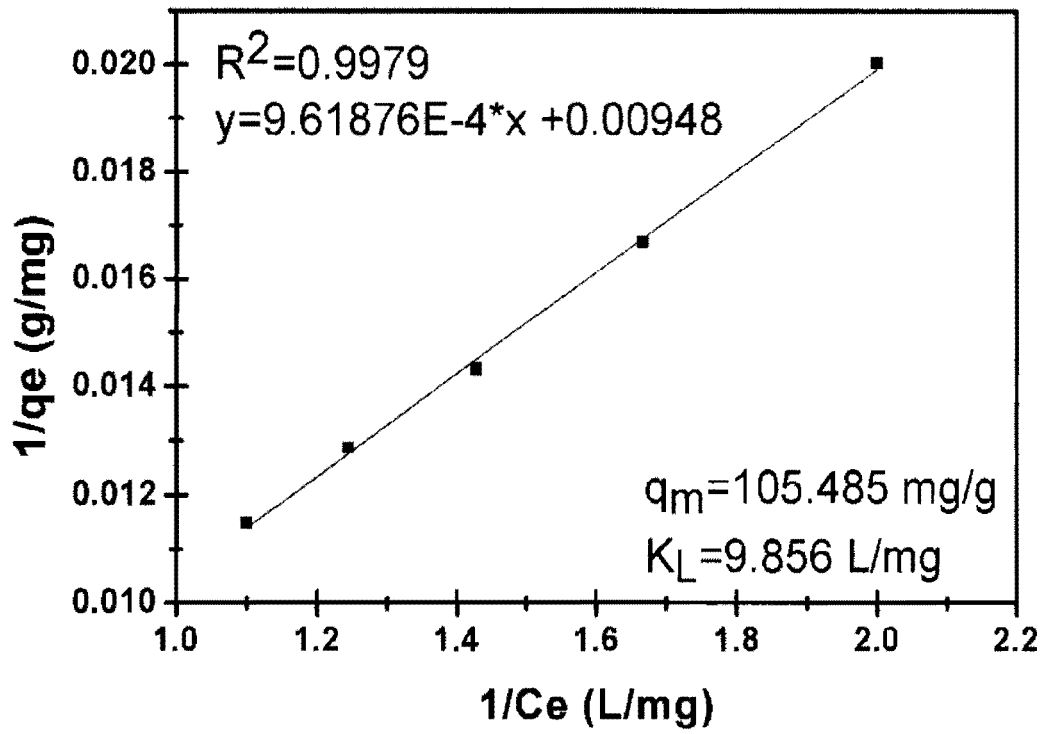


Figura 4: Izoterma Langmuir de adsorbție pentru îndepărtarea ionilor Pb^{2+} de către Si:HAp.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Epulescu

