



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00390**

(22) Data de depozit: **10/06/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2018** BOPI nr. 11/2018

(41) Data publicării cererii:
30/12/2016 BOPI nr. 12/2016

(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;**
• **GHIȚĂ 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**WO 2008075824 (A1); SORIN I. JINGA,
GEORGETA VOICU, IONELA VASILE,
AIONA I. BADĂNOIU, "MASE BIOACTIVE
DE TIP VITROCERAM DIN SISTEMUL
CaO-SiO₂-P₂O₅-CaF₂-MgO PBȚINUTE PRIN
METODA SOL-GEL", REVISTA ROMÂNĂ
DE MATERIALE, VOL. 43 (4), PP. 396-401,
2013; VIJAYKIRAN N. NARWADE, MEGHA
P. MAHABOLE, KASHINATH A. BOGLE,
RAJENDRA S. KHAIRNAR, "WASTE
WATER TREATMENT BY
NANOCERAMICS: REMOVAL OF LEAD
PARTICLES", SCHOOL OF PHYSICAL
SCIENCES, SWAMI RAMANAND TEERTH
MARATHWADA UNIVERSITY, JOURNAL
OF ENGINEERING SCIENCE AND
INNOVATIVE TECHNOLOGY, VOL. 3, 2014**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI MATERIAL CERAMIC
BIOACTIV CU APLICAȚII ÎN DEPOLUAREA APELOR
CONTAMINATE CU IONI DE PLUMB**



RO 131557 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material ceramic bioactiv pe
bază de hidroxiapatită și biosticlă, printr-o metodă simplă și la costuri mici, și care poate fi
3 folosit pentru depoluarea apelor sau/și solurilor contaminate.

5 Poluarea apelor subterane și de suprafață, continentale sau oceanice, reprezintă o
problemă majoră, întrucât metalele grele, produsele organice sau alte produse petrochimice
7 deversate în aceste ape conduc la perturbarea echilibrului natural, la dispariția unor specii
de animale și plante, dar și la îmbolnăvirea gravă a oamenilor. Metalele grele prezente în
9 apă și sol se întorc în alimente, provocând boli grave (chiar și deces) prin afectarea
organelor vitale ale oamenilor. Mai mult decât atât, metalele grele au tendința de a se
11 bioacumula în organism, existând posibilitatea de a fi transmise chiar de la mamă la făt. Pe
de altă parte, metalele grele se acumulează în țesuturi ducând la declanșarea unor afecțiuni
13 incurabile, ele având proprietăți mutagene și cancerigene. Printre metalele ce au un efect
cumulativ se numără cadmiul, mercurul și plumbul. Ca urmare, studiul nostru a fost axat pe
15 obținerea unui material poros, nontoxic pentru mediul înconjurător și/sau oameni, care să
permită adsorbția ionilor de plumb din apele contaminate.

17 Atât sticla bioactivă (BS), cât și hidroxiapatita (HAp) sunt materiale biocompatibile
care nu prezintă acțiuni nefaste asupra plantelor, animalelor și oamenilor. Se știe că
19 hidroxiapatita este un material bioimplantabil, non-toxic și osteoconductiv folosit în
regenerarea țesutului osos, fiind folosită cu succes în ortopedie și stomatologie [**Cai Y. Tang**
R.J. Mater Chem 2008:18:3775-87; Gerhardt LC. Boccaccini A. R. Materials 2010:
21 **3:3687-910**]. O distribuție îngustă a mărimii porilor cu un raport suprafață/volum mare
conduce la o creștere a bioactivității și a degradabilității [**Yan XX. Yu CZ, Zhao DY, Angew**
23 **Chem Int Ed Engl 2004: 43:5980-4**].

25 Mai mult, se știe că ionii de Ca^{2+} pot fi ușor substituiți de către ionii de Pb^{2+}
[**A Browski. A. Hubicki, Z. Podkościelny, P. Robens. E.: "Selective removal of the**
27 **heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method"**,
Chemosphere, 2004, 56. 91-106]. Prin crearea unui biocompozit pe bază de hidroxiapatită
(HAp) și biosticlă (BS) mezoporoasă, $SiO_2-CaO-P_2O_5$, s-a avut în vedere creșterea porozității
29 hidroxiapatitei. Creșterea porozității hidroxiapatitei duce la creșterea adsorbției ionilor de
plumb din apele contaminate.

31 Scopul principal a fost, pe de o parte, acela de a realiza un material biocompatibil cu
o capacitate mare de adsorbție a ionilor de plumb, iar pe de altă parte, studiul cinetic al
33 adsorbției ionilor de Pb^{2+} din soluții apoase.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui material
ceramic bioactiv cu o capacitate ridicată de adsorbție a ionilor de plumb din soluții apoase.

37 Invenția înlătură dezavantajele prezentate mai sus prin aceea că, pentru a se obține
materialul compozit BS-HAp, s-a folosit copolimerul tribloc cu formula polietilenoxid-
39 polipropilenoxid, și o cantitate de HCl 2M, care au fost dizolvate în apă la temperatura
camerei. În această soluție s-au adăugat: 9 g de tetraetil ortosilicat, 0,5 g de trietil fosfat, 1 g
41 nitrat de calciu și 8 g de glucoză. Amestecul rezultat a fost amestecat sub agitație timp de
48 h, la temperatura camerei, în aer. După 48 h, produsul rezultat a fost filtrat și spălat de
43 4 ori, după care a fost uscat la $100^{\circ}C$ pentru alte 48 h. Pulberea rezultată după uscarea la
 $48^{\circ}C$ a fost imersată într-un fluid uzual de creștere a bioactivității (SBF) [**Kokubo T., Kim H.,**
Sakka S., Kawashita M. Biomaterials 2003; 24:2161-75] pentru 12 h la $37^{\circ}C$. Pulberea a
45 fost separată prin centrifugare și spălată cu etanol. Produsul rezultat a fost apoi uscat în aer.

47 Studiile de analiză morfologică și structurală au evidențiat un biocompozit la scară
nanometrică în a cărui structură avem Si, Ca, P și O.

RO 131557 B1

Fig. 1 prezintă imaginea de microscopie electronică de baleiaj, MEB. În imaginea MEB se poate observa că biocompozitul BS-HAp este format din particule sferice la scară nanometrică. 1
3

Fig. 2 prezintă analiza elementală realizată prin EDAX.

În fig. 3, este prezentată imaginea MEB a biocompozitului BS-HAp după imersia în SBF. Se poate observa o creștere a porozității materialului, cât și o ușoară modificare a formei nanoparticulelor de la formă sferică la o formă ușor elipsoidală. 5
7

Fig. 4 prezintă investigația prin EDAX a biocompozitului BS-HAp după imersia în SBF (BS-HAp-SBF). Alături de O, Si, Ca, P, avem și Na, Mg și Cl, care sunt elemente constituente ale SBF-ului. 9

Au fost efectuate studii pentru punerea în evidență a eficienței îndepărtării ionilor de plumb din soluții apoase cu ajutorul biocompozitului în funcție de timpul de agitație. De asemenea, a fost studiată influența dimensiunii biocompozitului asupra eficienței îndepărtării ionilor de plumb din soluțiile apoase. Mai mult decât atât, au fost realizate studii cinetice privind adsorbția ionilor de Pb^{2+} din soluții apoase. 11
13
15

În fig. 5, este prezentată eficiența îndepărtării ionilor de plumb din soluțiile apoase cu ajutorul biocompozitului BS-HAp-SBF. După cum se poate observa, a fost determinat timpul optim de agitare pentru adsorbția ionilor de Pb^{2+} din soluții apoase care conțineau 100 mg/L Pb^{2+} și 2 g de BS-HAp-SBF. Intervalul de timp pentru agitarea soluțiilor apoase a fost ales între 20...240 min. În urma studiilor, s-a observat ca eficiența adsorbției ionilor de plumb din soluția apoasă crește odată cu creșterea timpului de agitare. Eficiența în îndepărtarea ionilor de Pb^{2+} a crescut de la 88% (după 20 min) la 95,6% (după 60 min). Rata de adsorbție rămâne constantă după 60 min. 17
19
21
23

Influența temperaturii asupra gradului de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} a fost studiată în intervalul 295...335 K (concentrația inițială de metal este de 40 mg/L, $pH = 6,5$, 6 g/L BS-HAp-SBF). Capacitatea de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} pentru diferite valori ale temperaturii este prezentată în fig. 6. Observăm că avem o creștere a capacității de adsorbție de la 2,4 la 6 atunci când temperatura crește de la 295...335 K. 25
27

Datele de adsorbție au fost analizate cu ajutorul izotermelor de adsorbție Langmuir. Modelul de izoterme Langmuir se bazează pe formarea unui monostrat care poate fi exprimat cu ajutorul relației 29
31

$$C_e/q_e = 1/(Q_0K_0) + C_e/Q_0 \quad (1)$$

unde C_e este concentrația de metal din soluție la echilibru (mg/L), q_e este cantitatea absorbită pe nano BS-HAp-SBF la echilibru (mg/g), Q_0 și K sunt constantele Langmuir asociate capacității de adsorbție și, respectiv, energiei de adsorbție. Graficul datelor experimentale obținute folosind izotermele de adsorbție Langmuir ale Pb^{2+} pe nano BS-HAp-SBF este prezentat în fig. 7. Reprezentarea datelor experimentale este realizată în funcție de coeficientul de determinare R^2 . Coeficientul de determinare R^2 calculat din izotermele Langmuir este $R^2 = 0,998$. 33
35
37
39

În cadrul acestui studiu, s-a realizat un nou material adsorbant, pe bază de biosticlă și hidroxiapatită, a cărei porozitate a fost crescută prin imersia în SBF. Studiile de adsorbție au arătat că BS-HAp-SBF este un material adsorbant ce ar putea fi folosit în depoluarea apelor continentale și/sau oceanice. Studiile de adsorbție au fost realizate variind timpul și temperatura de agitare ale soluției contaminate. S-a observat că adsorbția maximă a ionilor de plumb se realizează după 60 min de agitare. Mai mult, s-a arătat că temperatura soluției joacă un rol important în adsorbția ionilor de plumb de către BS-HAp-SBF. Pe de altă parte, echilibrul procesului de înlăturare a ionilor de Pb^{2+} cu ajutorul BS-HAp-SBF a fost descris cu ajutorul modelului izotermic Langmuir. 41
43
45
47

În concluzie, putem spune că noul material creat are capacitatea de a adsorbi ionii de Pb^{2+} și ar putea fi utilizat cu succes în depoluarea apelor contaminate. 49

RO 131557 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui material ceramic bioactiv pe bază de hidroxiapatită și biosticlă, utilizat la depoluarea apelor contaminate cu ioni de plumb, **caracterizat prin aceea**

5

că, în soluția formată prin dizolvarea unui amestec de tribloc copolimer polietilenoxid-polipropilenoxid și HCl 2M în apă la temperatura camerei, se adaugă 9 g de tetraetil

7

ortosilicat, 0,5 g trietil fosfat, 1 g nitrat de calciu și 8 g glucoză, amestecul rezultat este agitat timp de 48 h la temperatura camerei, filtrat și spălat de 4 ori, uscat la 100°C pentru alte 48 h,

9

iar pulberea rezultată se imersează în SBF timp de 12 h la 37°C, se separă prin centrifugare, se spală cu etanol și se usucă în aer.

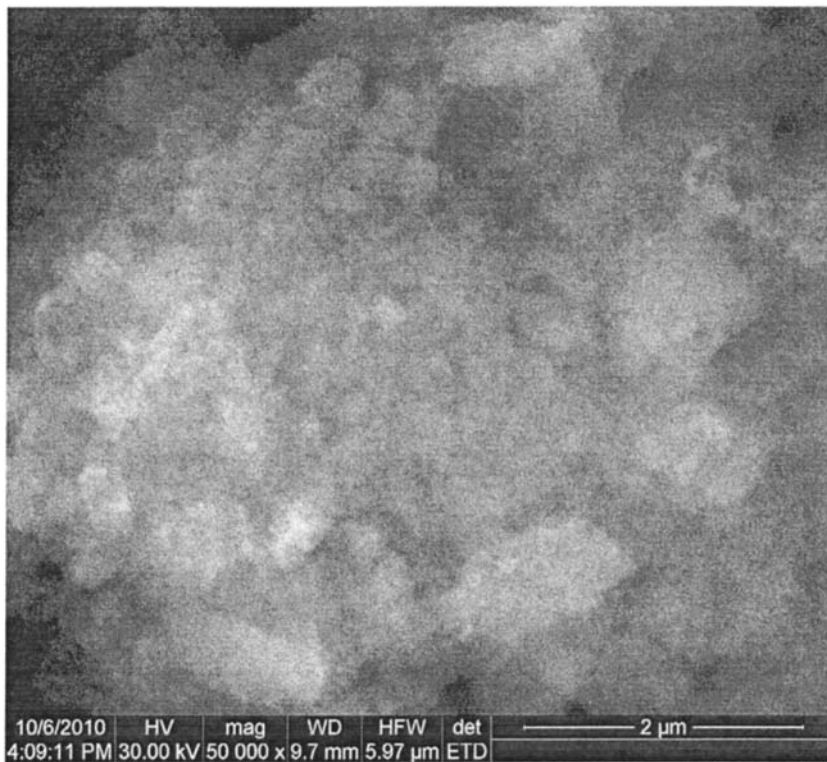


Fig. 1

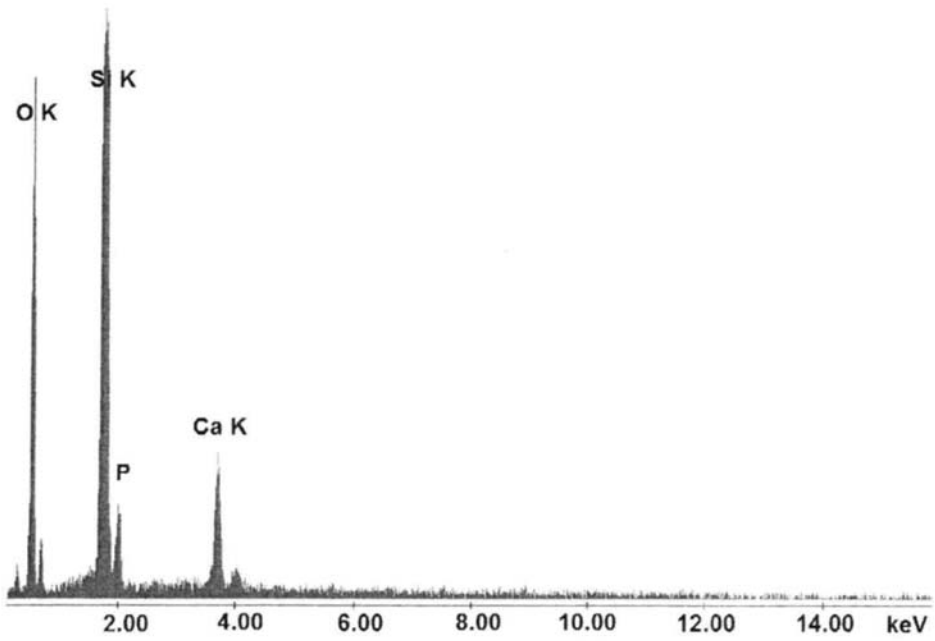


Fig. 2

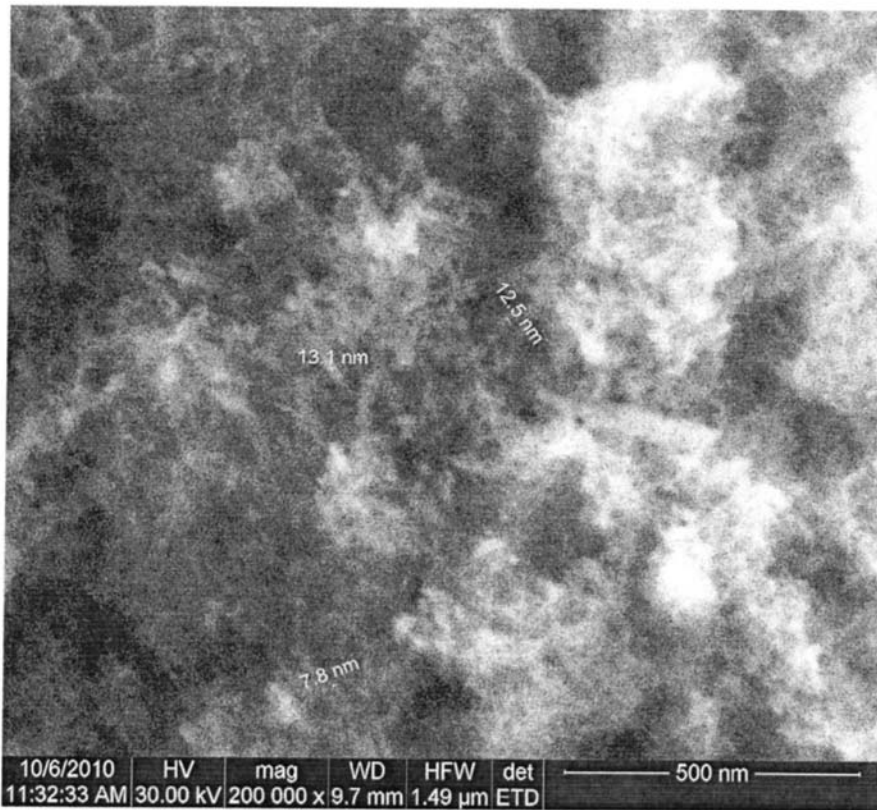


Fig. 3

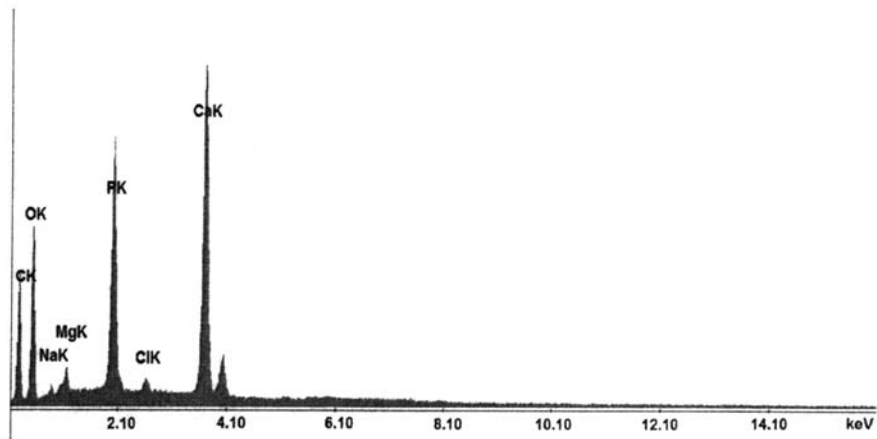


Fig. 4

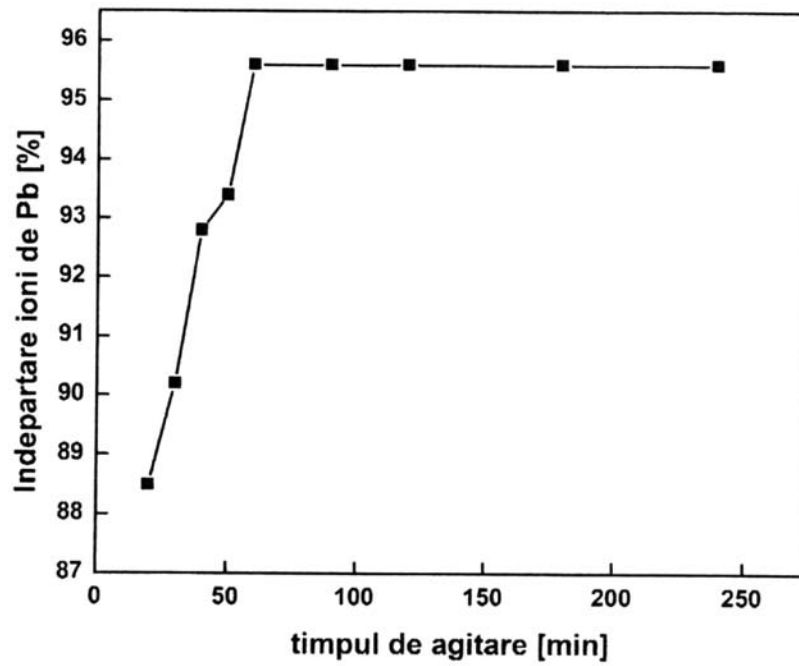


Fig. 5

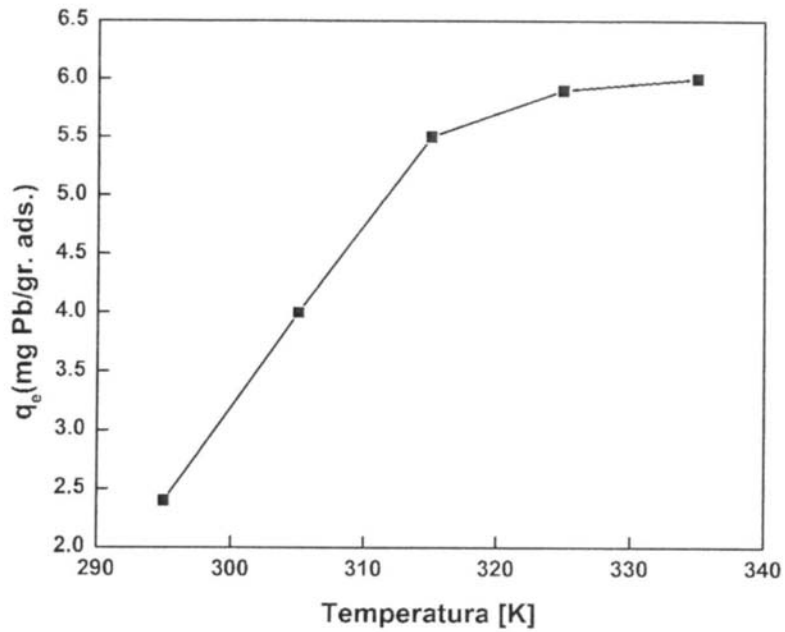


Fig. 6

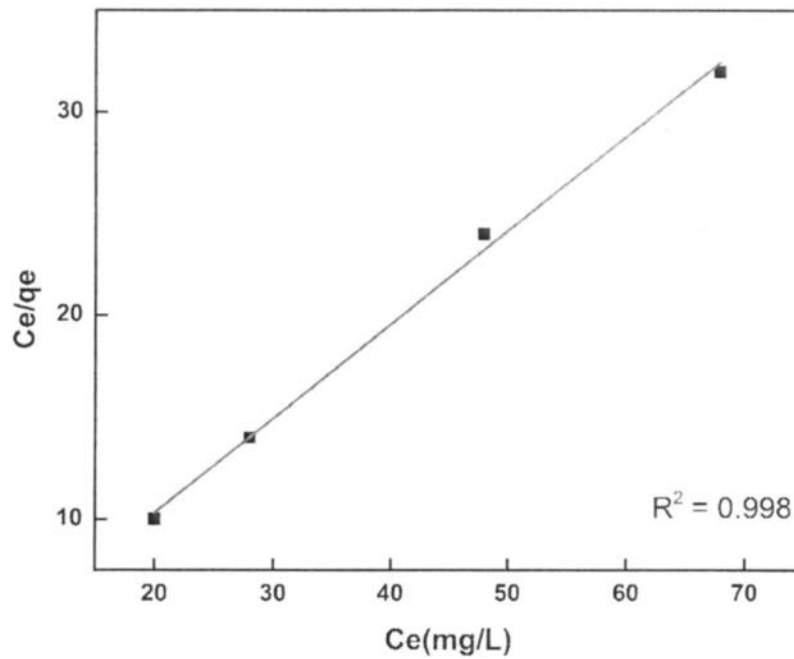


Fig. 7

