



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENTIE

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

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

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

(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;  
• 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

(54) **STICLĂ - HIDROXIAPATITĂ BIOACTIVĂ PENTRU APLICAȚII  
ÎN DEPOLUAREA APELOR CONTAMINATE CU IONI DE  
PLUMB**

### (57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material ceramic bioactiv, utilizat pentru depoluarea apelor contaminate cu ioni de plumb. Procedeul conform invenției constă în aceea că, în soluția formată din dizolvarea în apă, la temperatura camerei, a unui tribloc copolimer și acid clorhidric 2M, se adaugă tetraetil ortosilicat, trietil fosfat, nitrat de calciu și glucoză, amestecul rezultat este agitat timp de 48 h la temperatura camerei, filtrat, spălat și uscat la tem-

peratura de 100°C, timp de 48 h, pulberea rezultată fiind imersată într-un fluid ușual de creștere a bioactivității (SBF), timp de 12 h, la 37°C, în final rezultând un material ceramic bioactiv, cu porozitate crescută, respectiv, capacitate de adsorbție îmbunătățită.

Revendicări: 3

Figuri: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## DESCREREA INVENȚIEI:

### STICLA-HIDROXIAPATITA BIOACTIVA PENTRU APLICATII IN DEPOLUAREA APELOR CONTAMINATE CU IONI DE PLUMB

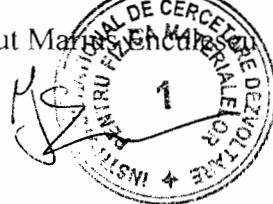
Invenția prezentată se vizează obținerea unui material ceramic bioactiv pe baza de hidroxiapatita și biosticla printr-o metodă simplă și la costuri mici ce poate fi folosit pentru depoluarea apelor sau/si solurilor contaminate.

Poluarea apelor subterane și de suprafață, continentale sau oceanice reprezintă o problema majoră întrucât metalele grele, produsele organice sau ale altor produse petrochimice deversate în aceste ape conduce la perturbarea echilibrului natural, la dispariția unor specii de animale și plante dar și la imbolnavirea grava a oamenilor. Metale grele prezente în apa 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 bioacumula în organism existând posibilitatea de a fi transmise chiar de la mama la fat. Pe de altă parte, metalele grele se acumulează în tesuturi ducând la declansarea unor afecțiuni 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 obținerea unui material poros, nontoxic pentru mediul înconjurător și/sau oameni, care să permită adsorptia ionilor de plumb din apele contaminate.

Atât sticla bioactivă (BS) cât și hidroxiapatita sunt materiale biocompatibile care nu prezintă acțiuni nefaste asupra plantelor, animalelor și oamenilor. Se știe că hidroxiapatita este un material bioimplantabil, non-toxic și osteoconductiv folosit în regenerarea tesutului osos fiind folosită cu succes în ortopedie și stomatologie [1-2]. O distribuție îngustă a marimii porilor cu un raport suprafață/volum mare conduce la o creștere a bioactivității și a degradabilității [3].

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marin



Mai mult, se stie ca ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  pot fi usor substituiti de catre ionii de  $\text{Pb}^{2+}$  [4]. Prin crearea unui biocompozit pe baza de hidroxiapatita (HAp) si biosticla (BS) mezoporoasa,  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ , s-a avut in vedere cresterea porozitatii hidroxiapatitei. Cresterea porozitatii hidroxiapatitei duce la cresterea adsorptiei ionilor de plumb din apele contaminate.

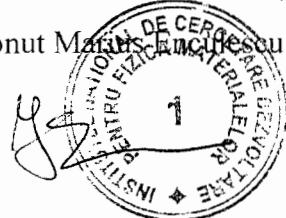
Scopul principal a fost, pe de o parte, acela de a realiza un material biocompatibil cu o capacitate mare de adsorptie a ionilor de plumb, iar pe de alta parte, studiul cinetic al adsorptiei ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din solutii apoase.

Pentru a obtine biocompozitul BS-HAp am folosit poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) "triblock copolimer" si o cantitate de HCl 2M au fost dizolvate in apa la temperatura camerei. In aceasta solutie s-au adaugat: tetraetil ortosilicat (9g), 0.5 g de triethyl phosphate, 1 g nitrat de calciu si 8 g de glucoza. Amestecul rezultat a fost amestecat sub agitatie puternica timp de 48 de ore, la temperatura camerei, in aer. Dupa 48 de ore, produsul rezultat a fost filtrat si spalat de 4 ori dupa care a fost uscat la  $100^{\circ}\text{C}$  pentru alte 48 de ore. Pulberea rezultata dupa uscarea la  $48^{\circ}\text{C}$  a fost imersata in „simulated body fluid” (SBF) [5] pentru 12 h la  $37^{\circ}\text{C}$ . Pulberea a fost separata prin centrifugare si spalata cu etanol. Produsul rezultat a fost apoi uscat in aer.

Studiile de analiza morfologica si structurala au evideniat un biocompozit la scara nanometrica in a carui structura avem Si, Ca, P si O. Figura 1 prezinta imaginea de microscopie electronica de baleaj, MEB. In imaginea MEB se poate observa ca biocompozitul BS-HAp este format din particule sferice la scara nanometrica. Figura 2 prezinta analiza elementala realizata prin EDAX.

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marin DE CERTEZESCU



10-06-2015

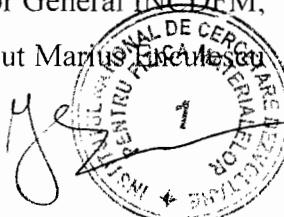
In Figura 3 este prezentata imaginea MEB a biocompozitului BS-HAp dupa imersia in SBF. Se poate observa o crestere a porozitatii materialului cat si o usoara modificare a formei nanoparticulelor de la forma sferica la forma usor elipsoidala. Figura 4 prezinta investigatia prin EDAX a biocompozitului BS-HAp dupa imersia in SBF (BS-HAp-SBF). Alaturi de O, Si, Ca, P avem si Na, Mg si Cl care sunt elemente constitutive ale SBF-ului.

Au fost efectuate studii pentru punerea in evidenta a eficientei indepartarii ionilor de plumb din solutii apoase cu ajutorul biocompozitului in functie de timpul de agitatie. De asemenea, a fost studiata influenta dimensiunii biocompozitului asupra eficientei indepartarii ionilor de plumb din solutiile apoase. Mai mult decat atat, au fost realizate studii cinetice privind adsorptia ionilor de  $Pb^{2+}$  din solutii apoase.

In Figura 5 este prezentata eficienta indepartarii ionilor de plumb din solutiile apoase cu ajutorul biocompozitului BS-HAp-SBF. Dupa cum se poate observa, a fost determinat timpul optim de agitare pentru adsorptia ionilor de  $Pb^{2+}$  din solutii apoase care contineau 100 mg/l  $Pb^{2+}$  si 2 g de BS-HAp-SBF. Intervalul de timp pentru agitarea solutiilor apoase a fost ales intre 20 si 240 minute. In urma studiilor s-a observat ca eficienta adsorptiei ionilor de plumb din solutia apoasa creste odata cu cresterea timpului de agitare. Eficienta in indepartarea ionilor de  $Pb^{2+}$  a crescut de la 88% (dupa 20 de minute) la 95.6% (dupa 60 minute). Rata de adsorptie ramane constanta dupa 60 minute.

Influenta temperaturii asupra gradului de adsorptie a ionilor de  $Pb^{2+}$  a fost studiata in intervalul 295-335 K (concentratia initiala de metal este de 40 mg/L, pH =6.5, 6 g/L BS-HAp-SBF. Capacitatea de adsorptie a ionilor de  $Pb^{2+}$  pentru diferite valori ale temperaturii este prezentata in Figura 6. Observam ca avem o crestere a capacitatii de adsorptie de la 2.4 la 6 atunci cand temperatura creste de la 295-335 K.

Director General INCDEM,  
Dr. Ionut Marius Enache



Datele de adsorptie au fost analizate cu ajutorul izotermelor de adsorptie Langmuir. Modelul de izoterme Langmuir se bazeaza pe formarea unui monostrat care poate fi exprimat cu ajutorul relatiei

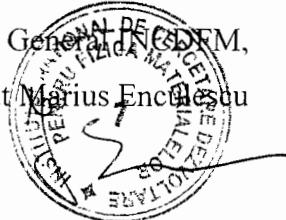
$$C_e / q_e = 1/(Q_0 K_0) + C_e / Q_0 \quad (1)$$

unde  $C_e$  este concentratia de metal din solutie la echilibru (mg/L),  $q_e$  este cantitatea absorbita pe nano BS-HAp-SBF la echilibru (mg/g),  $Q_0$  si  $K$  sunt constantele Langmuir asociate capacitatii de adsorptie si respectiv energiei de adsorptie. Fitul liniar al datelor experimentale obtinute folosind izotermele de adsorptie Langmuir ale  $Pb^{2+}$  pe nano BS-HAp-SBF este prezentat in Figura 7. O buna fitare a datelor experimentale este realizata in functie de coeficientul de determinare,  $R^2$ . Coeficientul de determinare,  $R^2$  calculat din izotermele Langmuir este  $R^2 = 0.998$ .

In cadrul acestui studiu s-a realizat un nou material adsorbant pe baza de biosticla si hidroxiapatita a carui porozitate a fost creștuta prin imersia in SBF. Studiile de adsorptie au aratat ca BS-HAp-SBF este un material adsorbant ce ar putea fi folosit in depoluarea apelor continentale si/sau oceanice. Studiile de adsorptie au fost realizate variind timpul si temperatura de agitare al solutiei contaminate. S-a observat ca adsorbția maxima a ionilor de plumb se realizeaza dupa 60 de minute de agitare. Mai mult, s-a aratat ca temperatura solutiei joaca un rol important in adsorptia ionilor de plumb de catre BS-HAp-SBF. Pe de alta parte, echilibrul procesului de inlaturare a ionilor de  $Pb^{2+}$  cu ajutorul BS-HAp-SBF a fost descris cu ajutorul modelului izotermic Langmuir.

In concuzie putem spune ca noul material creat are capacitatea de a adsorbi ionii de  $Pb^{2+}$  si ar putea fi utilizat cu success in depoluarea apelor contaminate.

Director General DECEM,  
Dr. Ionut Marius Enculescu



1 0 - 0 6 - 2 0 1 5

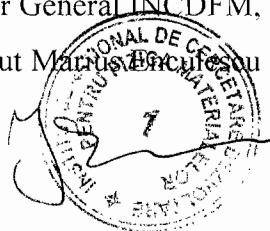
38

## REVENDICĂRI

1. Metoda de obtinere a unui material ceramic bioactiv pe baza de hidroxiapatita si biosticla (BS-HAp) printr-o metoda simpla si la costuri mici ce poate fi folosit pentru depoluarea apelor sau/si solurilor contaminate.
2. Metoda de crestere a porozitatii bioceramicii obtinute (BS-HAp) prin imersia in SBF (BS-HAp-SBF).
3. Eficienta bioceramicii poroase obtinute in adsorptia ionilor de plumb in functie de timpul de agitare al solutiei contaminate cat si functie de temperatura solutiei contaminate.

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



a - 2 0 1 5 - - 0 0 3 9 0 -

1 0 -06- 2015

37

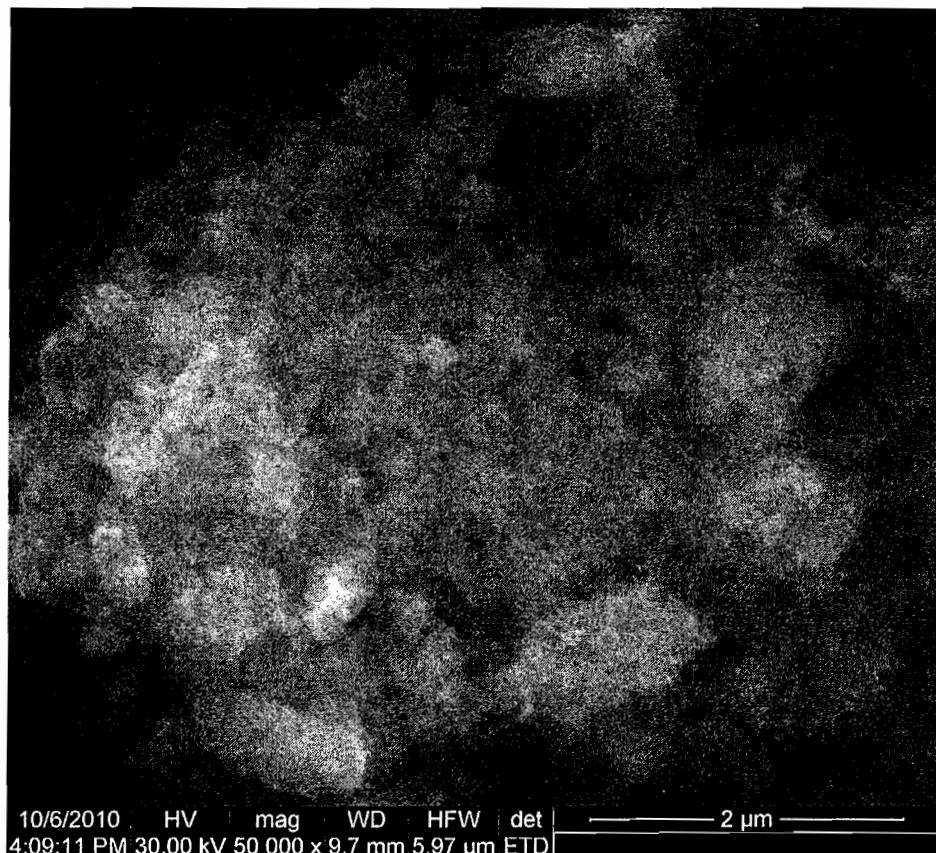


Figura 1: Imaginea MEB a nanocompozitului BS-HAp.

Director General INCDM,  
Dr. Ionut Marius Enculescu



a - 2015 -- 00390 -  
10-06-2015

36

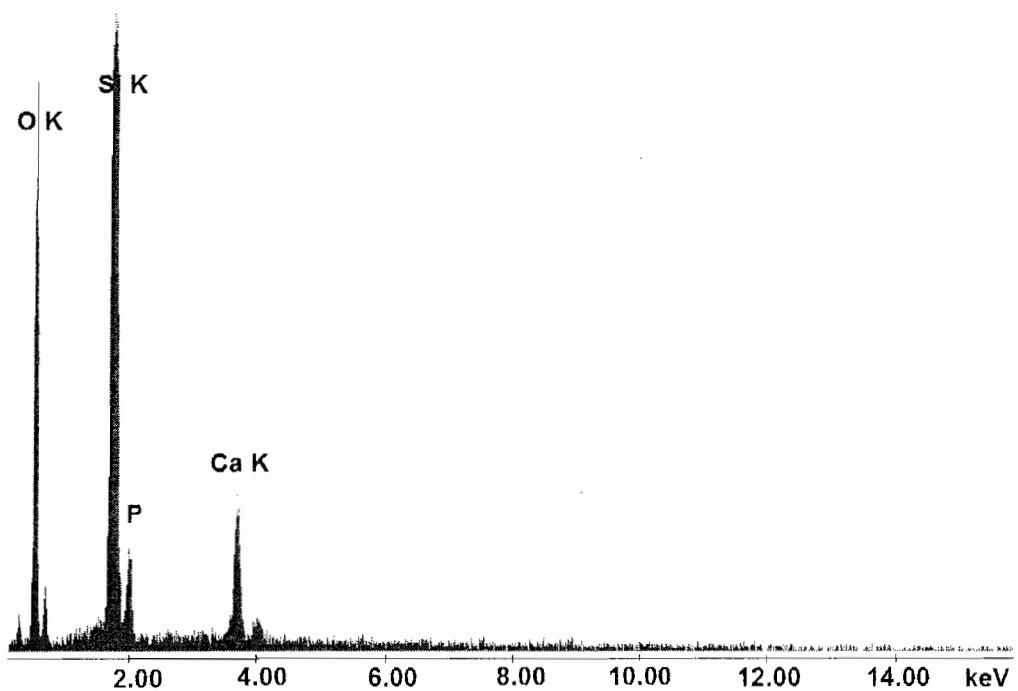
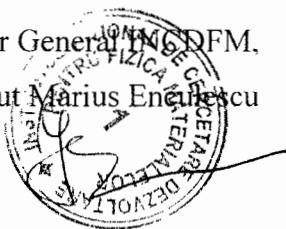


Figura 2: Analiza elementala a nanocompozitului BS-HAp investigata prin EDAX.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionut Marius Enculescu



- 2015 -- 00390 -  
10-06-2015

35

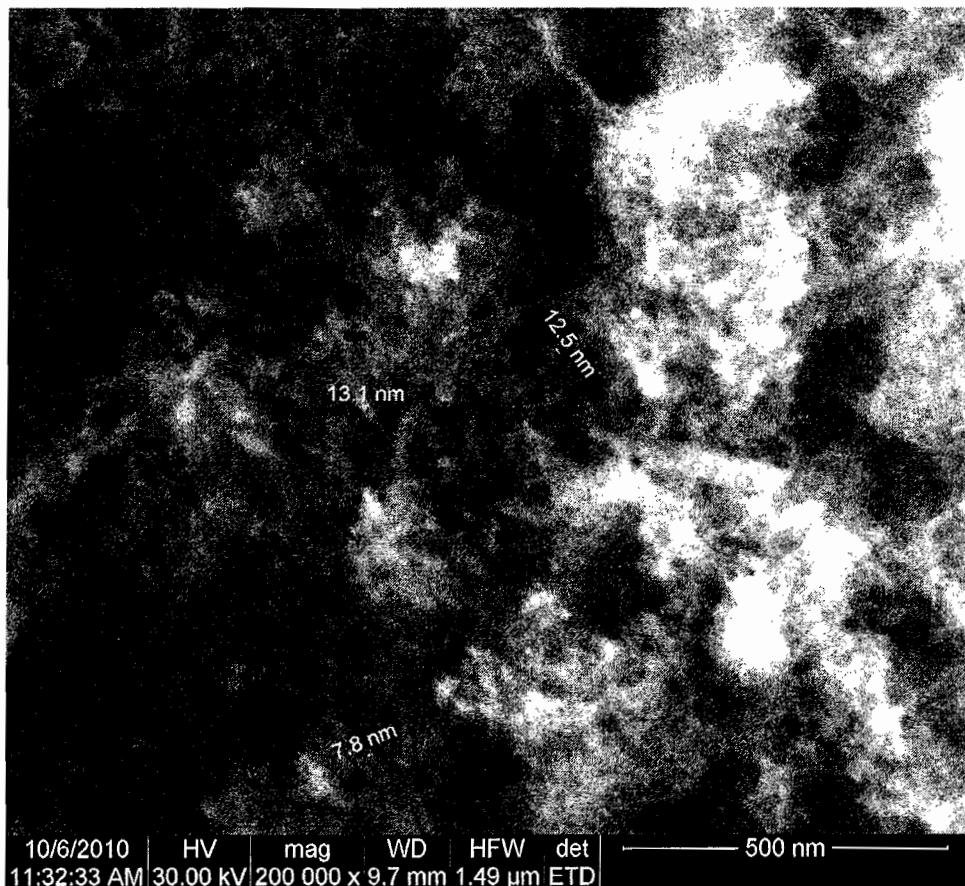
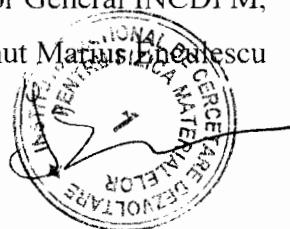


Figura 3: Imaginea MEB a nanocompozitului BS-HAp după imersia în SBF.

Director General INCDFM,  
Dr. Ionut Marius Maneaescu



a - 2015 -- 00390 -  
10-06-2015

34

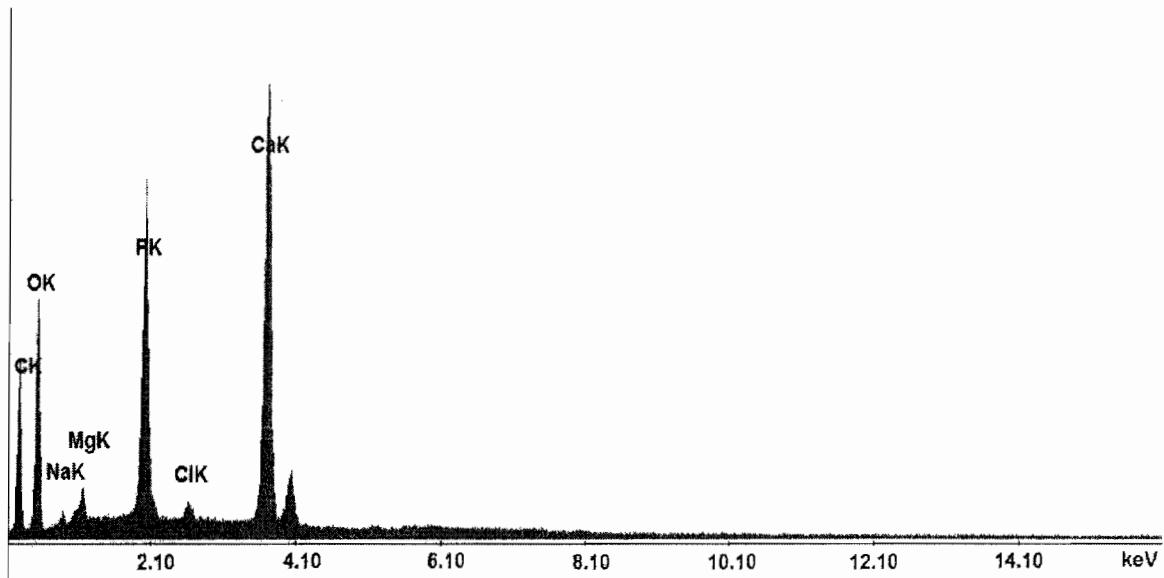
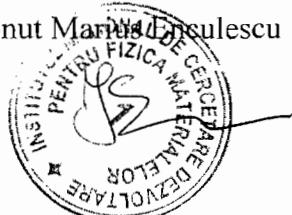


Figura 4: Analiza elementală a nanocompozitului BS-HAp investigată prin EDAX după imersia în SBF.

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marinescu



- 2015 - 00390 -

33

10-06-2015

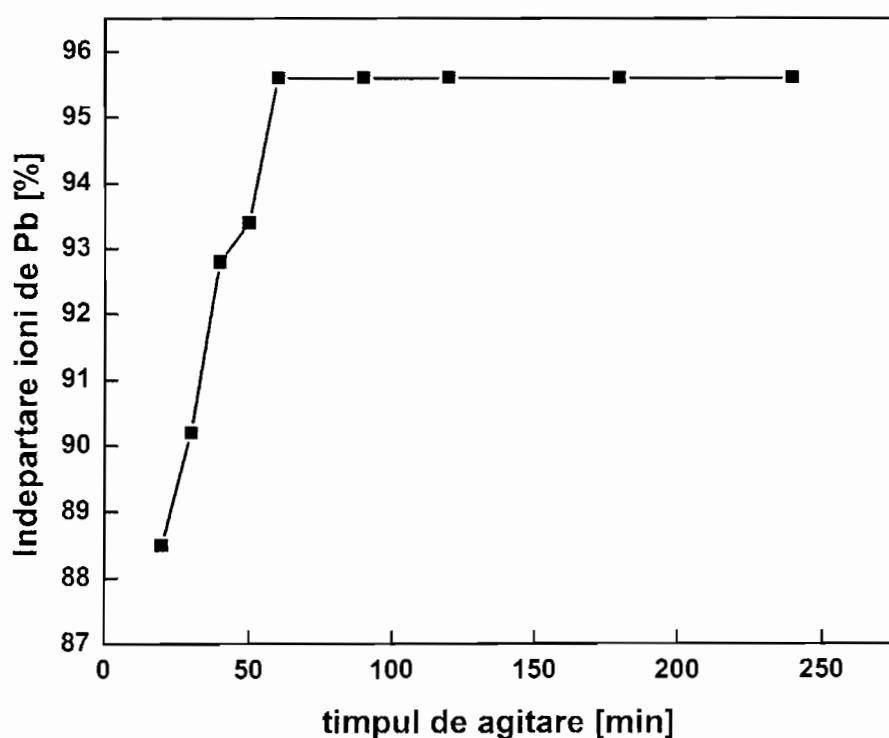


Figura 5: Efectul timpului de agitare asupra eficientei gradului de adsorptie.

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Panculescu



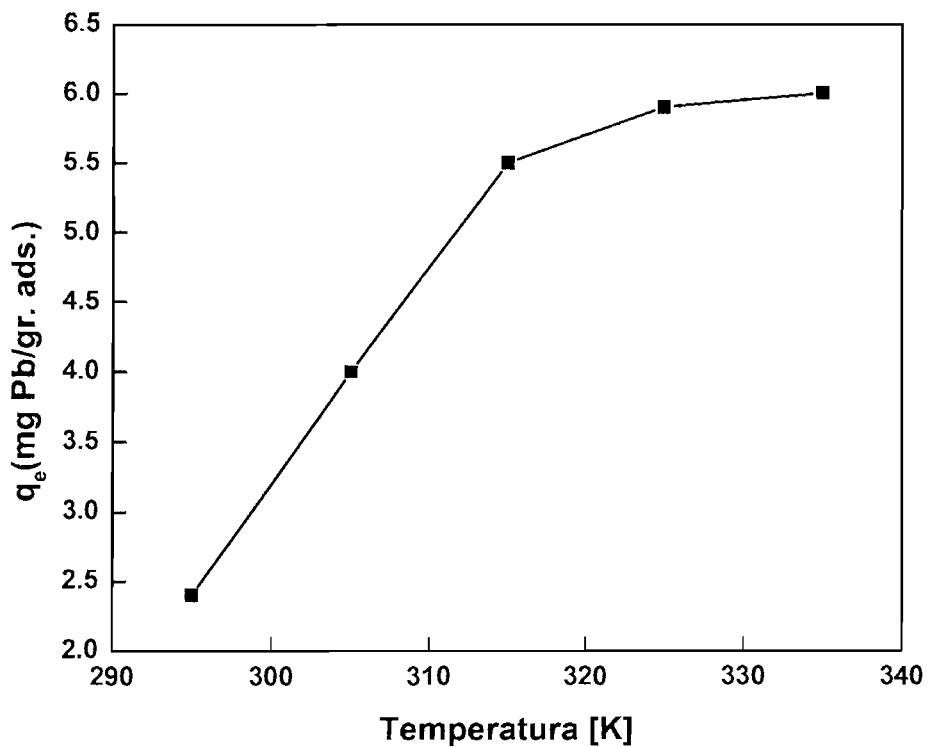
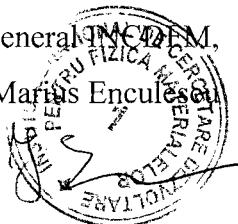


Figura 6: Capacitatea de adsorptie a ionilor de  $Pb^{2+}$  pentru diferite valori ale temperaturii.

Director General INCDEM,  
Dr. Ionut Martin Enculescu  


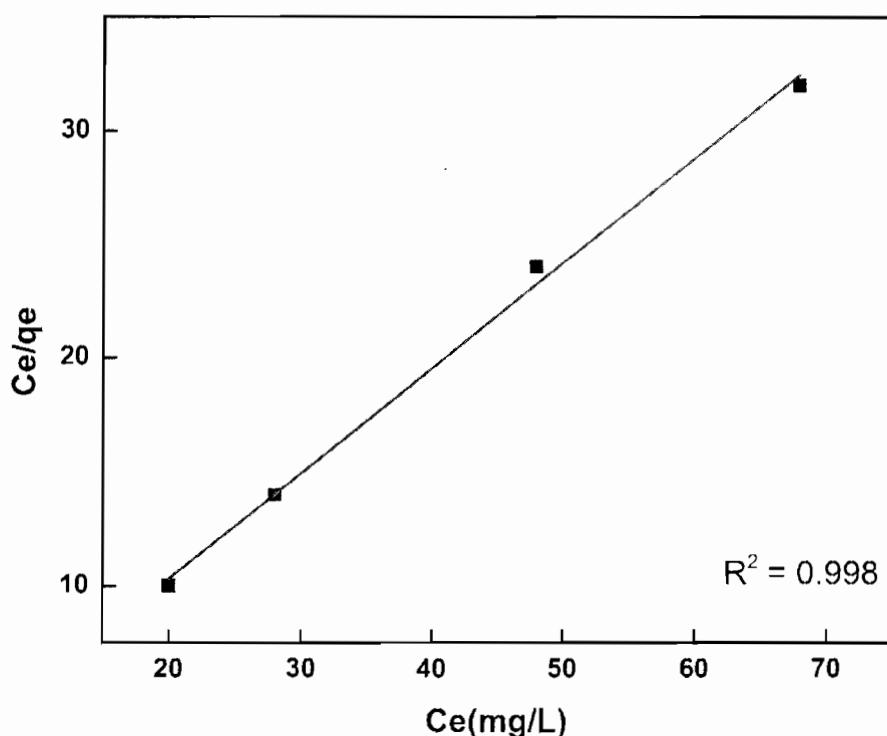


Figura 7: Fit liniar al datelor experimentale obtinute folosind izotermele de adsorptie Langmuir ale  $\text{Pb}^{2+}$  pe nano BS-HAp-SBF.

Director General INCDIM  
Dr. Ionut Marius Enculescu

Detailed description: A circular stamp of INCDIM (Institutul National de Cercetare-Dezvoltare in Chimie si Inginerie Materialelor). The outer ring contains the text 'INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE IN CHIMIE SI INGINIERIE MATERIALELOR'. The center of the stamp contains the acronym 'INCDIM'.