



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00375

(22) Data de depozit: 29/06/2021

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. 12/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTIILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO;
• UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
DIN BUCUREȘTI, BD.MĂRĂȘTI NR.59,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI
NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• ICONARU SIMONA-LILIANA,
STR.MAIOR ION PORUMBARU, NR.52,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• CIOBANU STELUȚA CARMEN,
DRUMUL VALEA CRICOVULUI, NR.13-19,
BL.A, SC.1, ET.P, AP.3, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• PREDOI GABRIEL, ALEEA ALEȘD NR. 8,
BL. N22, SC. 1, ET. 3, AP. 14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) UTILIZAREA PULBERILOR DE Fe_xO_y ȘI Fe_xO_y
FUNȚIONALIZATE CU CELULOZĂ PENTRU APLICAȚII
DE MEDIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de utilizare a nanopulberilor de Fe_xO_y și a acestor nanopulberi funcționalizate cu celuloză Fe_xO_y - Cz pentru decontaminarea apelor poluate cu ioni de arsen As^{3+} . Metoda conform invenției constă în prepararea soluțiilor contaminate cu ioni de arsen cu concentrații în intervalul 0,1...100 mg/l care se realizează în tuburi de silicon de 40 ml la temperatura camerei, prin diluția soluțiilor de As cu o concentrație inițială de 1000 ppm cu H_2O deionizată, cantitatea de absorbant, respectiv a pulberilor nanometrice, fiind de 0,2 g iar pH - ul soluției a fost menținut la valoarea de 5 prin adăugarea unei soluții de acid clorhidric HCl de concentrație 0, 1 M cu volumul de 20 ml, amestecul fiind agitat timp de 24 ore într-un mixer SRT1 Roller, iar după 24 ore de agitare tuburile se centrifughează timp de 30 minute la o rotație de 10000 rpm, urmată de analiza pulberilor recuperate după experimente prin difracție X (DRX), microscopie electronică de baleiaj (MEB), microscopie electronică de transmisie (MET), spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX), spectroscopie în IR cu transformată Fourier (FTIR) și spectroscopie Raman, efectul contaminării apelor cu ioni de arsen fiind analizată și în studii asupra citotoxicității *in vitro* a soluțiilor asupra viabilității celulelor utilizând linia celulară BHK21(ATCC CCL - 10) investigată la trei intervale de timp: 24, 48 și 72 ore, evaluarea toxicității apelor contaminate cu arsen

asupra organelor vitale ale animalelor de laborator a fost realizată și pe un număr de 9 șoareci albirepartizați în 3 loturi, studiile urmărind efectul toxicității înainte și după consumul de apă contaminată ca și după consumul apei decontaminate cu pulberi Fe_xO_y și Fe_xO_y - Cz, monitorizarea având loc 60 de zile ad labium, ca și monitorizarea administrării de apă decontaminată cu examinare histopatologică în cazul ficatului.

Revendicări: 5

Figuri: 9

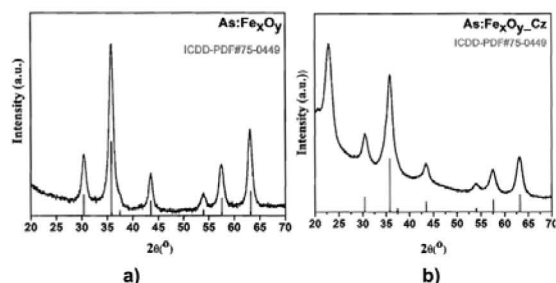


Fig. 1

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



UTILIZAREA PULBERILOR DE Fe_xO_y SI Fe_xO_y FUNCTIONALIZATE CU CELULOZA PENTRU APLICATII DE MEDIU

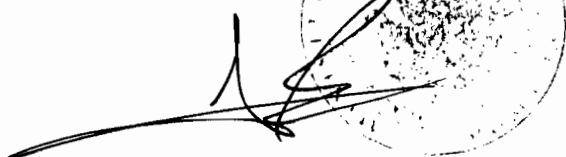
Prezentul brevet se refera la utilizarea pulberilor nanometrice de Fe_xO_y si a pulberilor nanometrice de Fe_xO_y functionalizate cu celuloza pentru decontaminarea apelor poluate cu ioni de arsen.

Dezvoltarea de noi compusi la scara nanometrica este de un interes deosebit nu numai pentru stiinta materialelor cat si pentru aplicatiile din diferite domenii precum biotehnologia sau ecologia. Nanoparticulele functionalizate sunt o zona emergenta a stiintei materialelor cu un potential mare de a rezolva problemele la scara globala prin fabricarea nanoparticulelor cu proprietati controlate [1,2]. Oxizii de fier, magnetita Fe_3O_4 si maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) sunt intens studiat datorita proprietatilor lor la scara nanometrica cum ar fi suprafata specifica mare sau superparamagnetism [3-5]. Nanoparticulele de oxid de fier acoperite cu polimeri au fost studiate pentru potentialele aplicatii in imagistica medicala, livrarea tintita de medicamente, hipertermie, imobilizarea enzimelor, etichetarea celulelor si tratarea apelor contaminate [6, 7]. Potentialii polimeri utilizati pentru acoperirea nanoparticulelor de oxid de fier au fost alesi din categoria biopolimerilor, în cea mai mare parte din familia polizaharidelor naturale. Datorita stabilitatii lor chimice si proprietatilor de biocompatibilitate, polimeri precum celuloza, dextran, dextrin si sucroza au fost folositi pentru a obtine nanocompozite de tipul oxid de fier/polimer. Astfel, celuloza este un polimer natural polizaharidic linear cu unitati de monozaharide de glucoza care reprezinta o componenta de baza in peretii rigizi ai plantelor. Celuloza are o stabilitate chimica buna, rezistenta mecanica si proprietati excelente de biocompatibilitate si biodegradare [8,11].

Capacitatea de indepartare a ionilor de As^{3+} de catre pulberile de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza (Fe_xO_y-Cz) se analizeaza prin monitorizarea concentratiei de As^{3+} din solutiile apoase [12]. Prepararea solutiilor contaminate cu ioni de arsen cu concentratii in intervalul (0.1÷100) mg/l se realizeaza prin dilutia solutiilor de As cu o concentratie initiala de 1000 ppm cu H_2O deionizata. Experimentele se efectueaza in tuburi de silicon de 40 ml si au loc la temperatura camerei. Cantitatea de adsorbant, respectiv pulberile nanometrice de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza (Fe_xO_y-Cz) a fost de 0.2g iar pH solutiei a fost mentinut la 5 prin adaugare de acid clorhidric (HCl) de concentratie 0.1M. Volumul solutiei care se utilizeaza

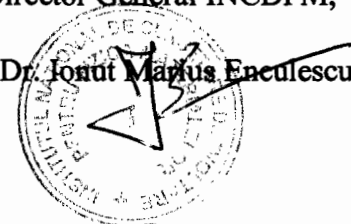
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

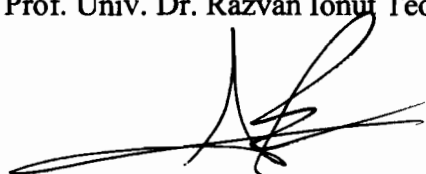
Dr. Ionut Marius Enculescu



este de 20 ml si amestecul este agitat 24 ore prin folosirea unui Mixer SRT1 Roller. Dupa 24 ore de agitare, tuburile se centrifugheaza timp de 30 min la o turatie de 10000 rpm. Pulberile de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare ($As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$) se analizeaza prin difractie de raze X, spectrele fiind prezentate in Fig. 1(a-b). Maximele observate in spectrele DRX pentru pulberile amintite dupa adsorbția ionilor de As^{3+} sunt in acord cu modelul structural al magnetitei cubice definit de fisa de identificare standard ICDD 75-0449. Spectrele pun in evidenta maximele de difractie corespunzatoare magnetitei cubice fara evidentierea substitutiilor ionice datorate ionilor de As^{3+} din structura Fe_xO_y . Morfologia si compozitia chimica elementala a pulberilor $As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$ se studiaza prin microscopie electronica de baleiaj (MEB), microscopie electronica de transmisie (MET) si spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). Rezultatele obtinute prin MEB si EDX sunt prezentate in Fig. 2. Probele de $As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$ dupa cum se poate observa in micrografiile MEB au dimensiuni nanometrice si prezinta o morfologie sferica. In cazul $As:Fe_xO_y_Cz$ se observa o tendinta de aglomerare mai mare fata de cea a pulberilor de $As:Fe_xO_y$, fapt atribuit adsorbției ionilor de As^{3+} in cantitate mai mare decat in cazul $As:Fe_xO_y$. Spectrele EDX ale pulberilor nanometrice de $As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$ dupa adsorbția ionilor de As^{3+} sunt prezentate in Fig. 2 b-d, spectrele confirmand prezenta elementelor Fe, O si As in probe, aratand ca proba $As:Fe_xO_y_Cz$ contine o cantitate mai mare de arsenic decat $As:Fe_xO_y$. Elementele detectate prin analiza EDX sunt in concordanta cu faza cristalina detectata prin analiza DRX. Morfologia si structura probelor $As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$ a fost studiata prin microscopia electronica de transmisie, datele fiind puse in evidenta in Fig. 3. Studiile confirma ca probele constau din nanoparticule cu morfologie sferica, aceasta morfologie este tipica nanoparticulelor de oxid de fier prezente in literatura [12] unde forma nanoparticulelor nu s-a schimbat dupa adsorbția ionilor de As^{3+} . Structura pulberilor de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare, respectiv $As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$ au fost studiate prin spectroscopia in IR cu transformata Fourier (FTIR) rezultatele fiind prezentate in Fig. 4. Principalele benzi de absorbtie ale pulberilor de magnetita obtinuta in laborator descriu legaturile chimice formate intre elementele constitutive. Spectrele IR au pus in evidenta toate benzile specifice structurii oxizilor de fier $\nu(Fe-O)$ si $\nu(Fe-OH)$.

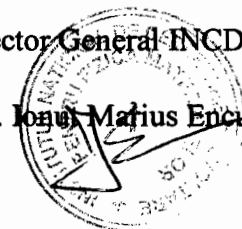
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

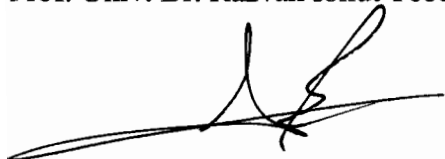
Dr. Ionuț Marius Enculescu



Pentru magnetita, banda din intervalul $579-635\text{ cm}^{-1}$ corespunde vibratiei legaturii Fe-O. In plus, a fost identificata o banda de vibratie in jurul valorii 1617 cm^{-1} care poate fi asociata benzii de la 1609 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-OH})$ reprezentand vibratia de intindere a gruparii hidroxil de pe suprafata nanoparticulelor de oxid de fier la 1609 cm^{-1} [13,14], iar deplasarea acestei benzi se poate datora adsorbției ionilor de As^{3+} . Spectrele Raman, care dau informatii suplimentare privind gruparile functionale Fe_xO_y si $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ dupa adsorbția ionilor de As^{3+} sunt prezentate in Fig. 5. Maximul principal a aparut in jurul valorii de 670 cm^{-1} in ambele spectre si este atribuit modului A_{1g} caracteristic magnetitei [15]. In cazul probelor $\text{As:Fe}_x\text{O}_y$ si $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ banda de la 670 cm^{-1} s-a deplasat spre valoarea 680 cm^{-1} dupa adsorbția ionilor de As^{3+} . Maximul din jurul valorii de 490 cm^{-1} , atribuit modului de vibratie T_{2g} [12, 16-17] in cazul structurii magnetitei a suferit si el o deplasare datorata adsorbției ionilor de As^{3+} , comportamentul fiind similar cu cel observat in cazul spectrelor FTIR pentru maximele caracteristice magnetitei. Maximul Raman observat in jurul valorii de 336 cm^{-1} se atribuie modului vibrational E_g caracteristic structurii Fe_3O_4 [12, 16-17]. Mai mult decat atat, in cazul probei $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ se observa un maxim in jurul valorii de 373 cm^{-1} atribuit prezentei celulozei. Proprietatile coloidale ale solutiilor si pulberilor de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare au fost analizate prin studii DLS si Zeta-Potential. Analiza pulberilor a fost realizata dupa dispersarea in apa deionizata iar solutiile Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate au fost diluate de 5 ori. Rezultatele analizei coloidale indica ca marimea medie hidrodinamica (D_H) a nanoparticulelor de $\text{As: Fe}_x\text{O}_y$ a fost de aproximativ $27.2 \pm 3\text{ nm}$ iar a nanoparticulelor $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ de $30.4 \pm 5\text{ nm}$, particulele fiind monodisperse. Rezultatele caracterizarii coloidale complexe prin studiile de Potential Zeta au aratat ca valoarea potentialului Zeta pentru suspensiile de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare a fost de -45.5 mV , valoare care asigura o forta de repulsie electrostatica intre particule suficient de mare pentru a preveni aglomerarea si a asigura o stabilitate buna a suspensiei de nanoparticule. Studiile privind cinetica de adsorptie s-au realizat prin varierea concentratiilor de As^{3+} în solutiile studiate. Izotermele de adsorptie au permis evaluarea eficientei pulberilor de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza în îndepărtarea ionilor de arsen din solutiile contaminate. Concentratiile ionilor de As^{3+} au fost calculate conform relatiei descrise de Cho si colaboratorii [18]

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Mirus Enculescu



$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

unde C_0 si C_e sunt concentratiile initiale si de echilibru ale ionilor metalici (mg/L), respectiv, W reprezinta masa adsorbantului (g) si V volumul solutiei (L).

Reprezentarea grafica a cantitatii de arsenic adsorbite in functie de concentratiile de arsenic a solutiilor la echilibru este reprezentata grafic in Fig. 6a si Fig. 7a, evaluandu-se astfel capacitatea de adsorbție a ionilor de As^{3+} de catre pulberile Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza. Datele experimentale au fost fitate utilizand functia Langmuir, reprezentata linear [19]:

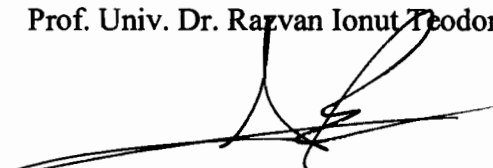
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \times q_m} \quad (2)$$

unde C_e (mg/L) este concentratia la echilibru a adsorbantului, q_e (mg/g) capacitatea de adsorbție la echilibru a adsorbantului, q_m (mg/g) capacitatea de adsorbție la saturatie si K_L constanta de sorbtie la echilibru. K_L descrie afinitatea dintre solut si adsorbant.

Fitul linear al izotermei de adsorbție Langmuir pentru As^{3+} este prezentat in Fig. 6b si Fig. 7b, calculandu-se parametrii cinetici pentru adsorbția de arsenic de catre pulberile Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza, astfel coeficientul izotermei Langmuir (R^2) pentru experimente la temperatura camerei a fost 0.999 pentru $Fe_xO_y_Cz$ si de 0.998 pentru Fe_xO_y . Capacitatea maxima de adsorbție pentru faza solida (q_m) a fost 66.49 mg/g pentru Fe_xO_y si 74.18 mg/g pentru $Fe_xO_y_Cz$. Rezultatele obtinute indica ca nanoparticulele de oxid de fier au potential pentru a fi utilizate in aplicatii pentru indepartarea si/sau imobilizarea elementelor toxice din apele si/sau solurile contaminate. [12]. Rezultatele studiilor de adsorbție, au aratat ca datele experimentale au fost în buna concordanta cu cele calculate folosind modelul Langmuir. Datele experimentale obtinute in urma experimentelor de lot au fost analizate cu ajutorul izotermelor Langmuir si cu ajutorul izotermelor Freundlich. Daca in cazul modelului Langmuir se presupune ca adsorbția are loc in monostrat pe un adsorbant cu structura omogena, cu locuri de adsorbție identice si energetic echivalente, ecuatia empirica Freundlich este aplicabila pe suprafete eterogene, unde interactiunea dintre moleculele adsorbite nu se limiteaza la formarea de monostrat, astfel ca acest model descrie o adsorbție neideala si reversibila. Fitul linear al izotermei de adsorbție Freundlich

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDEM,

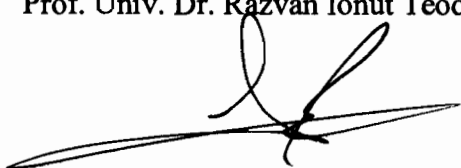
Dr. Ionut Marius Enculescu



pentru As^{3+} este prezentat in Fig. 6c si Fig. 7c. Rezultatele parametrilor cinetici determinati in urma prelucrării datelor experimentale sunt prezentati in Tabelul 1, unde K_F este constanta Freundlich ($L \cdot g^{-1}$), $1/n$ este un parametru empiric adimensional, iar R^2 este coeficientul izotermei Freundlich. Se afirma in literatura [20,21] ca nanoparticulele de oxid de fier, datorita capacitatii de a fi separate in camp magnetic, pot fi folosite pentru depoluarea apelor contaminate si pentru indepartarea elementelor toxice din soluri si ape contaminate. Studiile au aratat ca Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza sunt candidati promitatori in indepartarea arsenicului atat din mediul marin cat si a solurilor si a apelor subterane contaminate. Efectul contaminării apelor cu ioni de arsen, s-a putut analiza si din studii asupra citotoxicitatii *in vitro* a solutiilor asupra viabilitatii celulelor utilizand linia celulara BHK21(ATCC CCL-10), investigate la trei intervale de timp (24, 48 si 72 ore) Datele sunt prezentate in Fig. 8. Pentru determinarea citotoxicitatii apelor contaminate cu ioni de arsen au fost preparate 3 solutii contaminate cu ioni de arsen in concentratii diferite si anume: (0.01 mg/L;AsC1, 0.05mg/L: AsC2 si 0.1 mg/L :AsC3). Rezultatele studiilor de viabilitate celulara a culturilor BHK 21 incubate la diferite intervale de timp (24, 48, 72 ore) cu solutii contaminate au aratat ca solutiile contaminate cu ioni de As^{3+} au avut toxicitate ridicata fata de celule BHK21, rata de supravietuire a acestor celule a scazut cu cresterea concentratiei ionilor de arsen. Ionii de arsen au avut efect toxic asupra morfologiei celulelor BHK21 si au inhibat proliferarea lor. Evaluarea toxicitatii apelor contaminate cu arsenic asupra organelor vitale ale animalelor de laborator s-a realizat pe un numar de 9 soareci albi repartizati in 3 loturi. Studiile au urmarit efectul toxicitatii inainte si dupa consumul de apa contaminata ca si dupa consumul apei decontaminate cu pulberi de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza. Monitorizarea prin administrarea apei poluate cu ioni de arsen s-a realizat 60 de zile ad labium, ca si monitorizarea administrării de apa decontaminata. Starea generala a animalelor din experimentul *in vivo* nu s-a modificat dupa ingerarea apei contaminate si decontaminate. Rezultatul examinării histopatologice in cazul ficatului a evidentiat modificari de degenerescenta granulo-vacuolara hepatocitara si hiperemie de diferite intensitati in cazul lotului de soareci carora li s-a administrat apa potabila contaminata cu ioni de As^{3+} . Rezultatele testelor *in vivo* prezentate in Fig. 9 au pus in evidenta atat caracterul toxic al arsenicului chiar si in cantitati mici in apa potabila cat si faptul ca apa decontaminata utilizand pulberi de Fe_xO_y si


Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

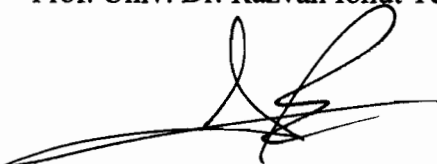
Dr. Ionut Marius Enculescu



Fe_xO_y functionalizate cu celuloza nu a prezentat toxicitate asupra soarecilor. Repetabilitatea experimentelor *in vivo* utilizand pulberile de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza a fost validata prin efectuarea de experimente independente utilizand loturi de animale formate din 3 soareci pe lot. Rezultatele experimentelor privind starea generala a animalelor cat si a toxicitatii induse de arsenic asupra organelor vitale ale animalelor de laborator au evidentiat repetabilitatea acestora si au validat protocolul elaborat privind studiul *in vivo* asupra toxicitatii arsenicului. Dupa cum s-a observat din studiile fizice si cele de natura biologica asupra efectului de decontaminare a apelor infestate cu ioni de arsenic, de catre Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza, aceste solutii pot fi folosite cu succes in depoluarea mediului, prezentul brevet demonstrand eficacitatea lor.

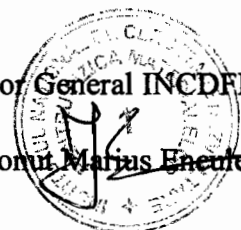
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



BIBLIOGRAFIE

- [1]. Silvo Hribernik, Majda Sfiligoj-Smole, Marjan Bele, Saso Gyergyek, Janko Jamnik, Karin Stana-Kleinschek, Synthesis of magnetic iron oxide particles: Development of an in situ coating procedure for fibrous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 400 (2012) 58– 66.
- [2]. Carmen Steluta Ciobanu, Simona Liliana Iconaru, Eniko Gyorgy, Mihaela Radu, M. Costache, A. Dinischiotu, P. Le Coustumer, K. Lafdi, **D. Predoi**, *Biomedical properties and preparation of iron oxide-dextran nanostructures by MAPLE technique*, *Chemistry Central Journal*, 6:17, doi:10.1186/1752-153X-6-17, 2012, pp.1-12.
- [3]. R.H. Kodama, Magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1–3) (1999) 359–372.
- [4]. Alina Mihaela Prodan, Simona Liliana Iconaru, Carmen Steluta Ciobanu, Mariana Carmen Chifiriuc, Mihai Stoicea, and Daniela Predoi, “Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: Characterization and Toxicity Evaluation by In Vitro and In Vivo Assays,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 587021, 10 pages, 2013. doi:10.1155/2013/587021.
- [5]. Simona Liliana Iconaru, Alina Mihaela Prodan, Philippe Le Coustumer, and Daniela Predoi, “Synthesis and Antibacterial and Antibiofilm Activity of Iron Oxide Glycerol Nanoparticles Obtained by Coprecipitation Method,” *Journal of Chemistry*, vol. 2013, Article ID 412079, 6 pages, 2013. doi:10.1155/2013/412079.
- [6]. Ming-Guo Ma Jie-Fang Zhu, Shu-Ming Li, Ning Jia, Run-Cang Sun, Nanocomposites of cellulose/iron oxide: influence of synthesis conditions on their morphological behavior and thermal stability, *Materials Science and Engineering C* 32 (2012), pp. 1511–1517.
- [7]. K. Mosbach, U. Schroder, Preparation and application of magnetic polymers for targeting of drugs, *FEBS Letters* 102 (1) (1979) 112–116.
- [8]. S. L. Iconaru, A. M. Prodan, M. Motelica-Heino, S. Sizaret, **D. Predoi**, *Synthesis and characterization of polysaccharide - maghemite composite nanoparticles and their antibacterial properties*, 7:576, *Nanoscale Research Letters* 2012, pp. 1-8.

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu

- [9]. Jose R. Correa, Eduardo Bordallo, Dora Canetti, Vivian Leon, Luis C. Otero-Diaz, Carlos Negro, Adrian Gomez, Regino Saez-Puche, Structure and superparamagnetic behaviour of magnetite nanoparticles in cellulose beads, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 946–953.
- [10]. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 3358–3393.
- [11] M. Iguchi, S. Yamanaka, A. Budhiono, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 261–270.
- [12]. Simona Liliana Iconaru, Cristina Liana Popaa, Mikael Motelica-Heino, Régis Guégan, Carmen Steluta Ciobanu, Daniela Predoi, Removal of As and Cu using magnetite nanoparticles, *Applied Clay Science*- 2016, DOI: 10.1016/j.clay.2016.08.019.
- [13]. Petcharoen, K. and Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Material Science and Engineering*, 177: 421-427
- [14]. Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M. B. and Mohamad, R. (2013). Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules*, 18: 5954-5964.
- [15]. Jubb A.M., Allen, H.C., 2010. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2804–2812.
- [16]. Graves, P.R., Johnston, C., Campaniello, J.J., 1988. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Mater. Res. Bull.* 23, 1651–1660.
- [17]. Shebanova O.N., Lazor, P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe₃O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* 174, 424–430.
- [18]. Cho, D.-W., Jeon, B.-H., Chon, C.-M., Kim, Y., Schwartz, F.W., Lee, E.-S., Song, H., 2012. A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chem. Eng. J.* 200–202, 654–662
- [19]. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–140
- [20]. Simeonidis, K., Gkinis, T., Tresintsi, S., Martinez-Boubeta, C., Vourlias, G., Tsiaoussis, I., Stavropoulos, G., Mitrakas, M., Angelakeris, M., 2011. Magnetic separation of hematite-coated Fe₃O₄ particles used as arsenic adsorbents. *Chem. Eng. J.* 168, 1008-1015

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

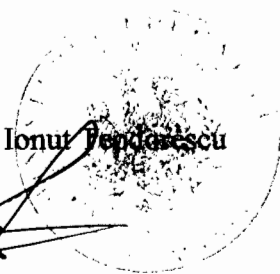
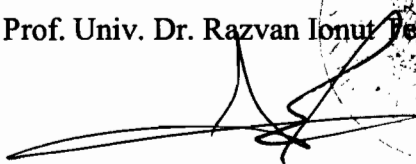
Director General INCDFM,

Dr. Ionut Maritus Enculescu

[21]. Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H.J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., Colvin, V.L., 2006. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals. *Science* 314, 964-967.

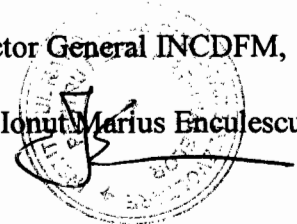
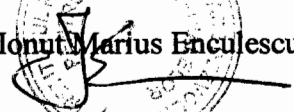
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Popoirescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



REVEDICARI

1. Indepartarea ionilor de As^{3+} de catre pulberile de Fe_xO_y Fe_xO_y functionalizate cu celuloza ($Fe_xO_y_Cz$) analizate prin monitorizarea concentratiei de As^{3+} din solutiile apoase caracterizate prin aceea ca prepararea solutiilor contaminate cu ioni de arsen cu concentratii in intervalul (0.1÷100) mg/l se realizeaza prin dilutia solutiilor de As cu o concentratie initiala de 1000 ppm cu H_2O deionizata. Experimentele se efectueaza in tuburi de silicon de 40 ml si au loc la temperatura camerei. Cantitatea de adsorbant, respectiv a pulberilor nanometrice a fost de 0.2g iar pH-ul solutiei a fost mentinut la o valoare de 5 prin adaugare unei solutii de acid clorhidric (HCl) de concentratie 0.1M. Volumul solutiei care se utilizeaza este de 20 ml si amestecul este agitat 24 ore prin folosirea unui mixer SRT1 Roller. Dupa 24 ore de agitare, tuburile se centrifugheaza timp de 30 min la o turatie de 10000 rpm.
2. Pulberile de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare ($As:Fe_xO_y$ si $As:Fe_xO_y_Cz$) se analizeaza prin difractie de raze X (DRX), microscopie electronica de baleiaj (MEB), microscopie electronica de transmisie (MET), spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX), spectroscopie in IR cu transformata Fourier (FTIR) si spectroscopie Raman.
3. Proprietatile coloidale ale solutiilor si pulberilor de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza recuperate dupa experimentele de decontaminare au fost analizate prin studii DLS si Zeta-Potential, caracterizate prin aceea ca analiza pulberilor a fost realizata dupa dispersarea acestora in apa deionizata iar solutiile Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate au fost diluate de 5 ori, iar analiza propriu-zisa a cineticii de adsorbție se realizeaza prin variatia concentratiei ionilor de As^{3+} in solutii studiindu-se eficienta de indepartare a ionilor de arsen din izotermele de adsorbție utilizand modelele Langmuir si Freundlich.
4. Efectul contaminarii apelor cu ioni de arsen, se analizeaza si din studii asupra citotoxicitatii *in vitro* a solutiilor asupra viabilitatii celulelor caracterizate prin aceea ca se utilizeaza linia celulara BHK21(ATCC CCL-10), investigata la trei intervale de timp (24, 48 si 72 ore) unde pentru determinarea citotoxicitatii apelor contaminate cu ioni de arsen s-a folosit urmatorul protocol, au fost preparate 3 solutii contaminate cu ioni de arsen in concentratii diferite si anume: (0.01 mg/L;AsC1, 0.05mg/L: AsC2 si 0.1 mg/L :AsC3).

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu

5. Evaluarea toxicitatii apelor contaminate cu arsenic asupra organelor vitale ale animalelor de laborator se caracterizeaza prin aceea ca s-a realizat pe un numar de 9 soareci albi repartizati in 3 loturi. Studiile au urmarit efectul toxicitatii inainte si dupa consumul de apa contaminata ca si dupa consumul apei decontaminate cu pulberi de Fe_xO_y si Fe_xO_y functionalizate cu celuloza. Monitorizarea prin administrarea apei poluate cu ioni de arsen s-a realizat 60 de zile ad labium, ca si monitorizarea administrarii de apa decontaminata cu o examinare histopatologica in cazul ficatului.

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut ~~Enulescu~~



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius ~~Enulescu~~



FIGURI

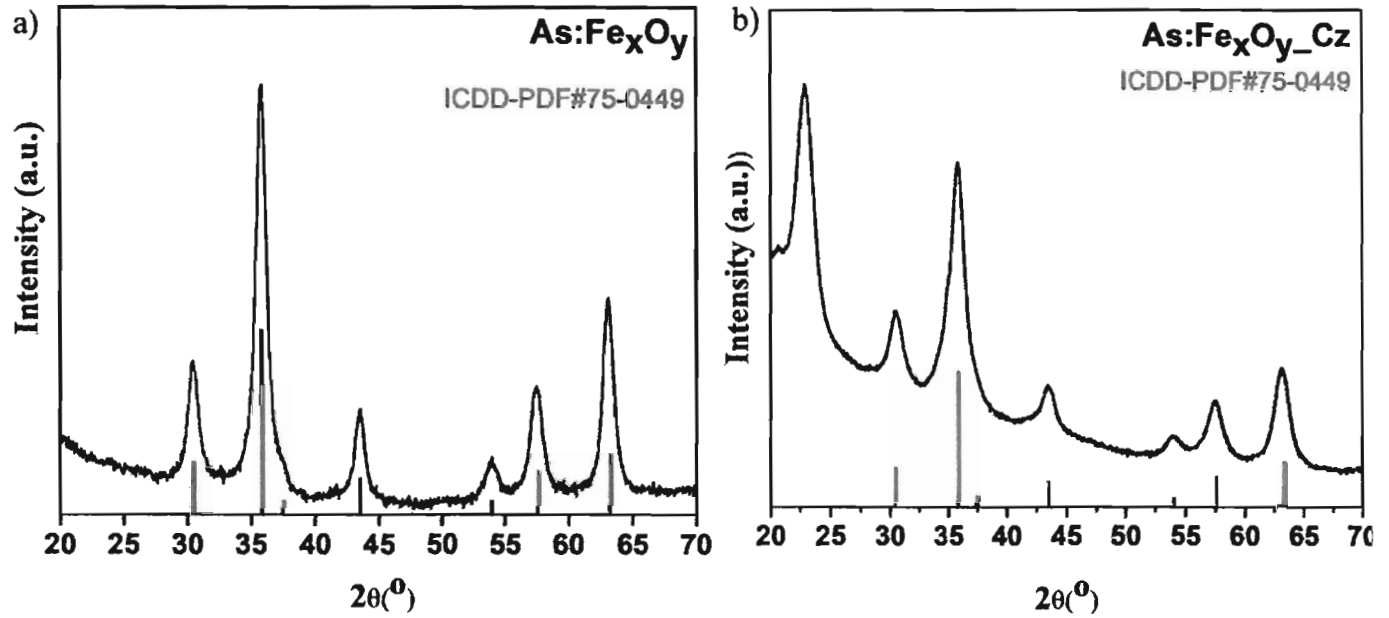


Figura 1. Spectrele DRX ale pulberilor de As:Fe_xO_y (a) si As:Fe_xO_y-Cz (b)

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



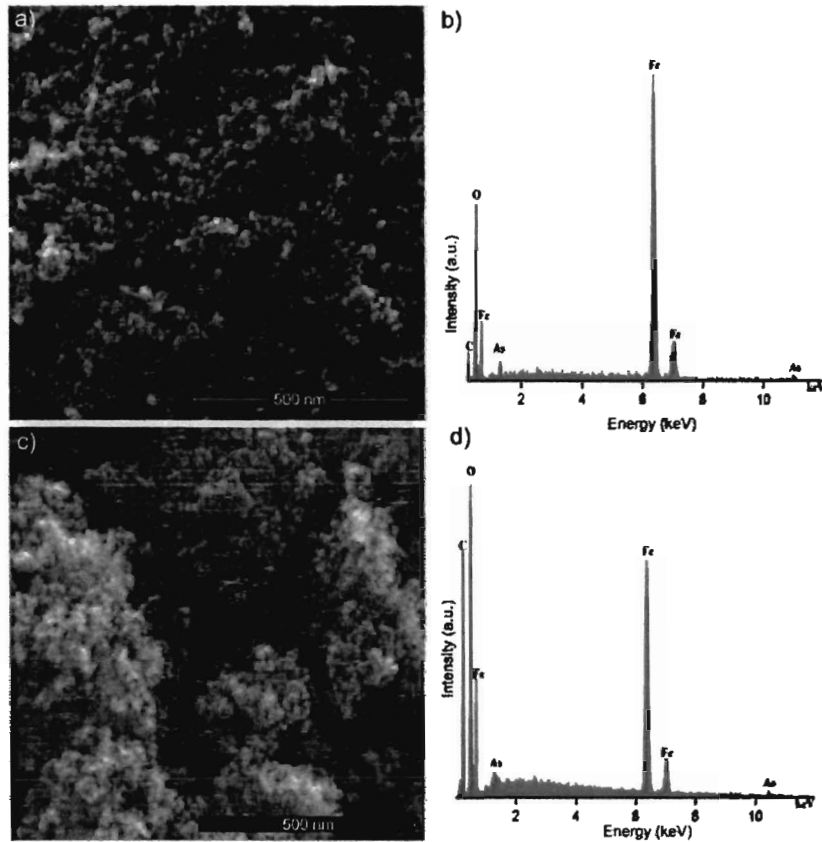


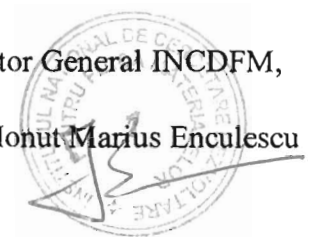
Figura 2. Micrografii MEB ale pulberilor de $\text{As:Fe}_x\text{O}_y$ (a) si $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ functionalizate (c) si spectrele EDX ale pulberilor $\text{As:Fe}_x\text{O}_y$ (b) si $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ (d)

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



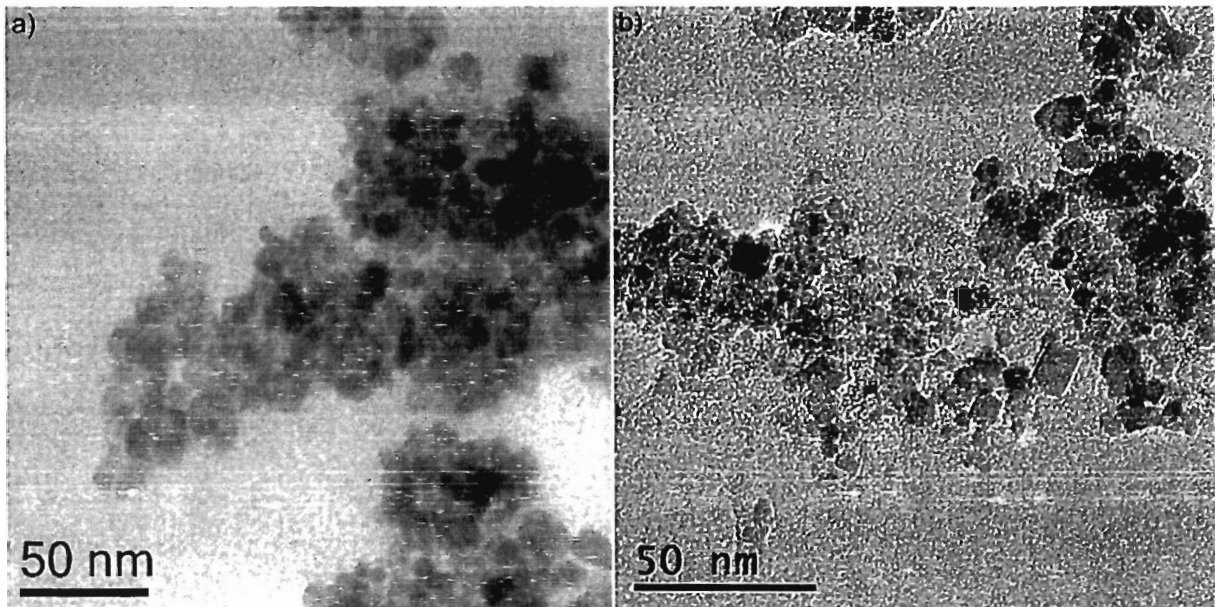


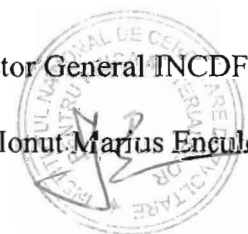
Figura 3. Imagini MET ale pulberilor de $\text{As:Fe}_x\text{O}_y$ (a) si $\text{As:Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$ (b)

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



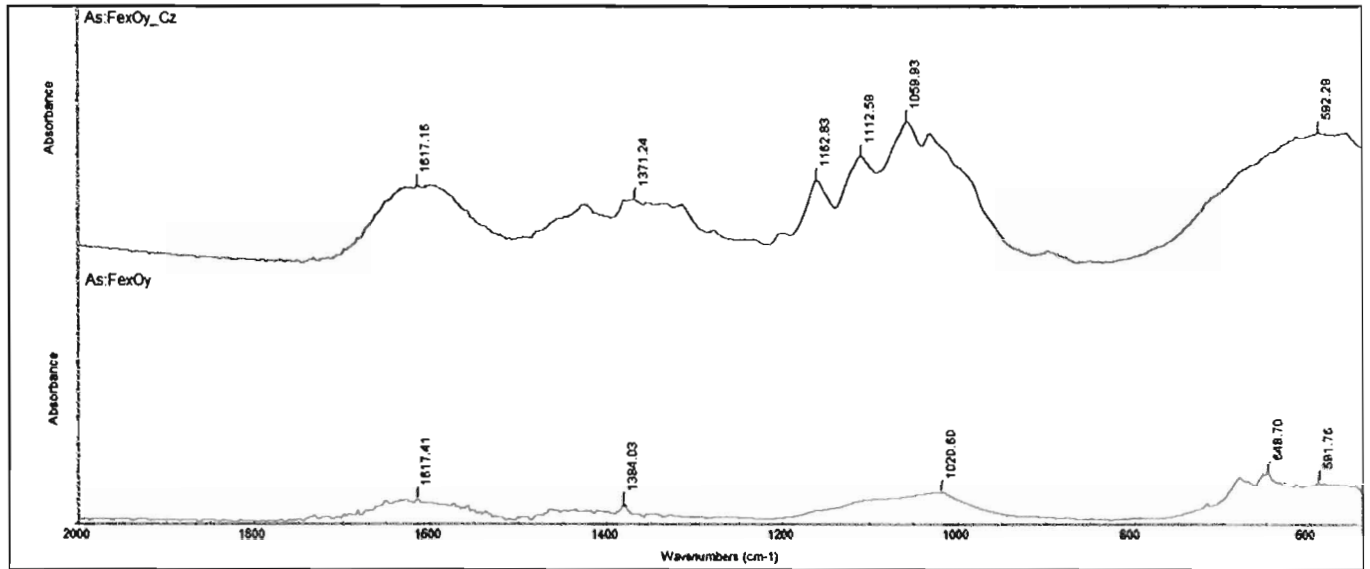


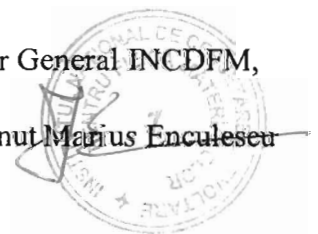
Figura 4. Spectrele FTIR ale probelor As:Fe_xO_y si As:Fe_xO_y_Cz

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



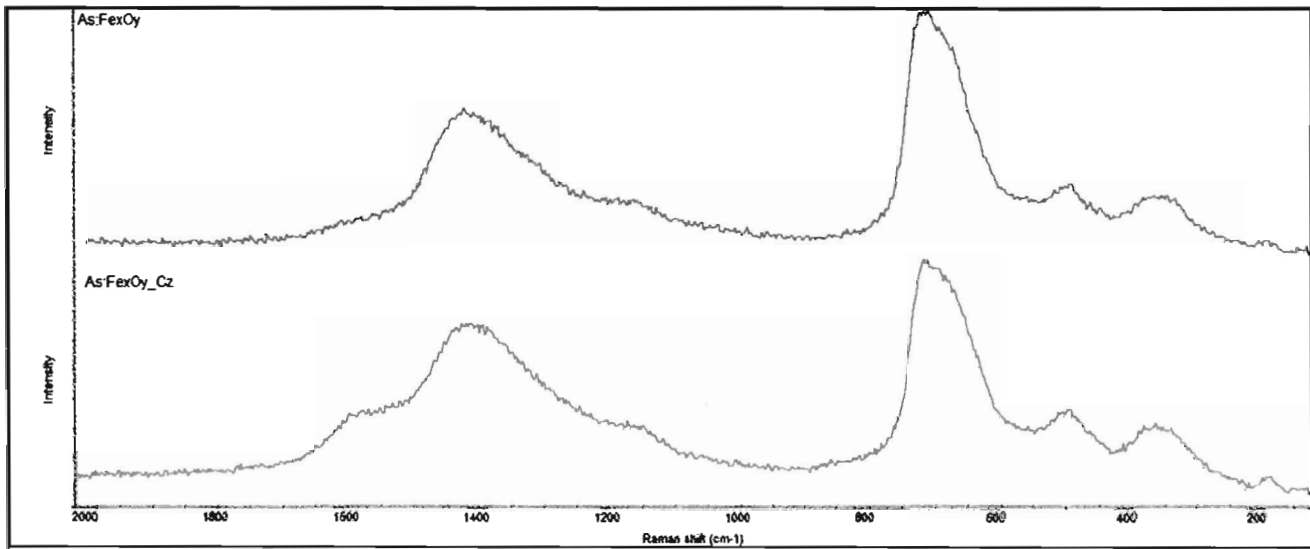


Figura 5. Spectrele Raman ale probelor As:Fe_xO_y si As:Fe_xO_y_Cz

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



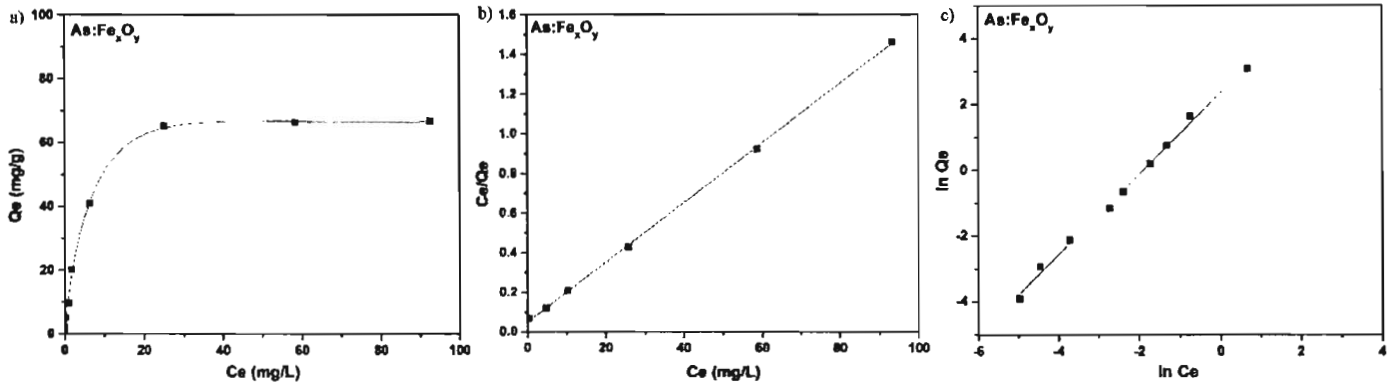
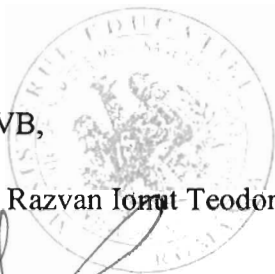


Figura 6. Izoterma de adsorbție Langmuir (a); fitul linear al izotermei Langmuir (b); fitul linear al izotermei Freundlich (c) în cazul adsorbției As^{3+} de către pulberile de Fe_xO_y

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionuț Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



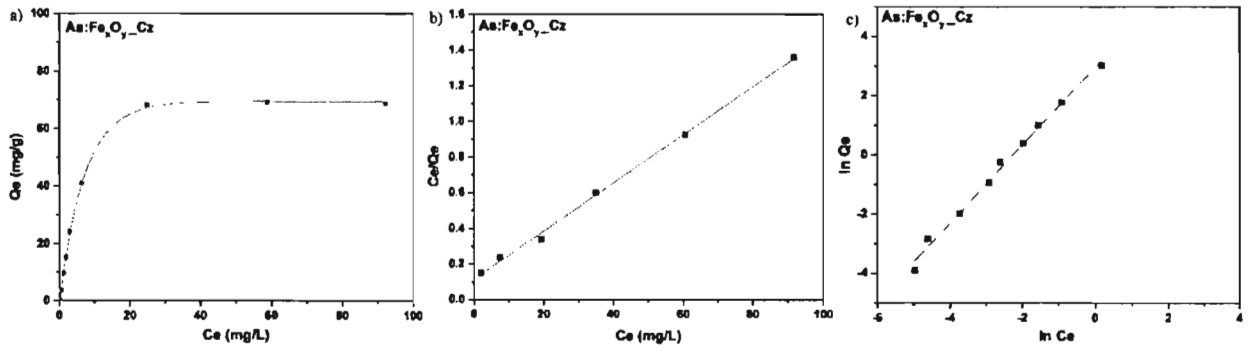


Figura 7. Izoterma de adsorbție Langmuir (a); fitul linear al izotermei Langmuir (b); fitul linear al izotermei Freundlich (c) în cazul adsorbției As^{3+} de către pulberile $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Cz}$

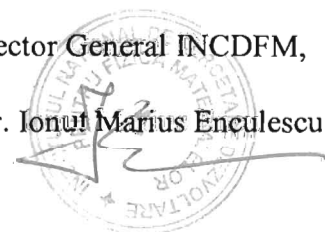
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



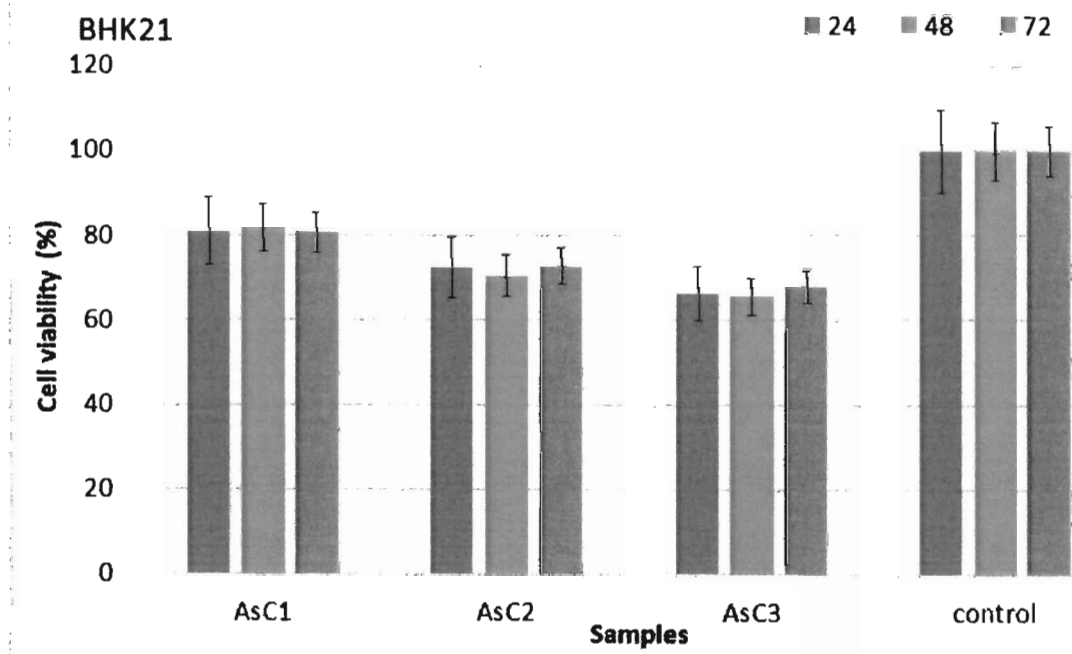


Figura 8 . Citotoxicitatea *in vitro* a solutiilor de laborator contaminate cu ioni de arsenic AsC1, AsC2, AsC3 incubate timp de 24, 48 si 72 ore cu celule BHK21

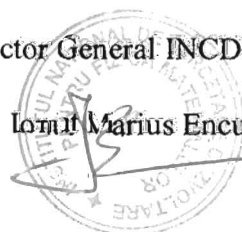
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



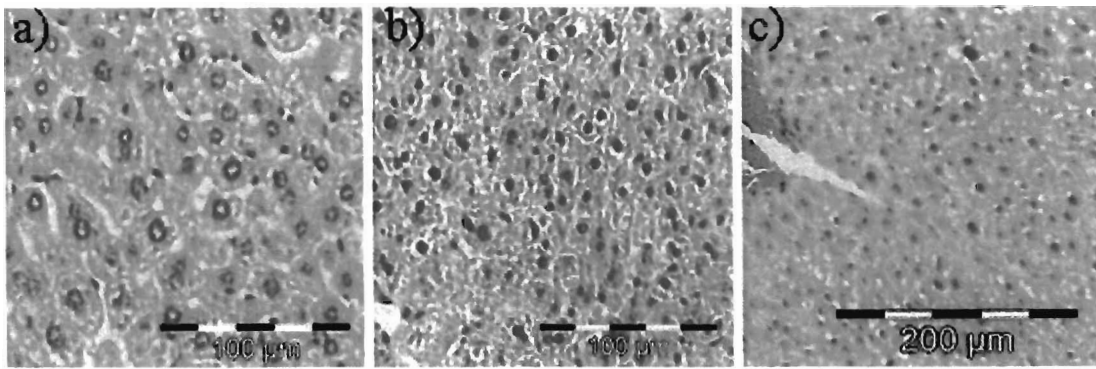


Figura 9 . Imagini histopatologice ale ficatului prelevat de la soareci din Lotul I (martor) COL HE x200 (a), Lotul II (soareci carora li- s-a administrat apa potabila contaminata cu As^{3+} COL HE x200 (b) si Lotul III (soareci carora li s-a administrat apa potabila decontaminata cu FexOy si FexOy_Cz) COL HE x100 (c)

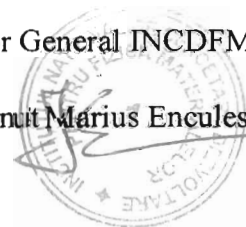
Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu



TABELE

Ioni adsorbiti	Proba	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	n	K_f	R^2
As^{3+}	Fe_xO_y	66.49	0.3	0.998	0.817	10.31	0.977
	$Fe_xO_y_Cz$	74.18	0.12	0.999	0.72	18.56	0.986

Tabelul 1. Parametrii cinetici in cazul adsorbției As^{3+} de către pulberile Fe_xO_y și $Fe_xO_y_Cz$

Rector USAMVB,

Prof. Univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu

