



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00385**

(22) Data de depozit: **02/07/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2023 BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:

• UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
DIN BUCUREȘTI - USAMVB, BD. MĂRĂȘTI,
NR. 59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI - INFLPR, STR. ATOMIȘTILOR
NR. 409, MĂGURELE, IF, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
- DEZVOLTARE AGRICOLĂ FUNDULEA,
STR. NICOLAE TITULESCU, NR. 3,
FUNDULEA, CL, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI - ICPA BUCUREȘTI,
BD. MĂRĂȘTI NR. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE MEDICO-
MILITARĂ "CANTACUZINO",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 103,
SECTOR 5, 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;
• GROZA ANDREEA, STR. STÂNJENEILOR,
NR. 4, BL. 62, SC. 2, AP. 52, ET. 8, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RAITA ȘTEFANIA MARIANA,
STR. DEZROBIRII, NR. 40, BL. O8, AC. 1,
ET. 2, AP. 18, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CÎMPEANU CARMEN LAURA,
ALEEA CONSTANTIN SANDU ALDEA
NR. 8, BL. 4, AP. 11, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BADEA MONICA LUMINIȚA,
STR. FABRICA DE CHIBRITURI, NR. 41,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMITRU MIHAIL, STR. SPINIS, NR. 2,
BL. 105, SC. A, ET. 1, AP. 23, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VRÎNCEANU NICOLETA OLIMPIA,
STR. HUEDIN, NR. 8, BL. D18, SC. 1, ET. 3,
AP. 12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• SÎRBU CARMEN EUGENIA,
STR. PECETEI, NR. 4A, BL. 4, SC. 4, AP. 26,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• PETCU ELENA, STR. LIBERTĂȚII, NR. 16,
FUNDULEA, CL, RO;
• MUSTĂȚEA POMPILIU,
STR. N. TITULESCU NR. 1 BL. 7, SC. B,
PARTER, AP. 3, FUNDULEA- CĂLĂRAȘI,
CL, RO;
• IONESCU GABRIEL, STR. ȘERBOTA,
NR. 7, BL. V9, ET. 2, AP. 9, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) OBȚINEREA PULBERII DE HIDROXIAPATITĂ POROASĂ FOLOSITĂ ÎN DECONTAMINAREA MEDIULUI INFESTAT CU METALE GRELE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a hidroxiapatitei poroase de dimensiuni nanometrice folosită în decontaminarea solurilor și a apelor infestate cu metale grele. Metoda de obținere conform invenției pleacă de la două soluții, respectiv soluție de amoniu hidrogen fosfat $[(NH_4)_2H_2PO_4]$ și soluție de nitrat de calciu tetrahidrat $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, raportul molar între Ca și P fiind păstrat la o valoare constantă de 1,67, iar după dizolvarea separată a celor două soluții în apă deionizată soluția de amoniu hidrogen fosfat a fost picurată peste soluția de nitrat de calciu tetrahidrat, care în prealabil a fost amestecată cu surfactanții tetraetoxisilan TEOS și bromura de cetiltrimetilamoniu CTAB, la o temperatură de 50°C cu menținerea pH - ului soluției la valoarea constantă de 8, amestecul rezultat în urma reacției de coprecipitare fiind agitat timp de o oră la temperatura de 100°C, spălat de patru ori cu apă deionizată, centrifugat la 7000 rot/min. și uscat în etuvă la o temperatură de 50°C timp de 96 ore, obținându-se

astfel pulberi de hidroxiapatită nanometrică poroasă care au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj MEB, spectroscopiei FTIR și Raman, iar pentru testarea eficienței de îndepărtare a ionilor metalici din soluțiile contaminate de către pulberile poroase de HAp, luându-se ca reper monitorizarea concentrației de Pb^{2+} în soluțiile apoase, a fost preparate, la temperatura camerei, soluții de decontaminare din 5 grame de HAp adăugate în soluții apoase cu diferite concentrații de Pb^{2+} și la diferite valori ale pH - ului, soluția finală fiind amestecată și continuu timp de 24 ore după care a fost centrifugată și uscată, iar pulberile au fost analizate din punct de vedere al conținutului de ioni de plumb folosind spectroscopia de absorbție atomică în flacără AAS.

Revendicări: 6
Figuri: 9

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



24

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2021 00385
Data depozit 02-07-2021

OBTINEREA PULBERII DE HIDROXIAPATITA POROASA FOLOSITA IN DECONTAMINAREA MEDIULUI INFESTAT CU METALE GRELE

Prezentul brevet se refera la obtinerea optimizata in laborator a hidroxiapatitei poroase la scara nanometrica folosita pentru aplicatii in decontaminarea mediului poluat cu metale grele si utilizarea acesteia in depoluarea apelor poluate cu ioni metalici si decontaminarea solului afectat de activitatea industrială.

Se stie ca dezvoltarea economica si industriala pe termen lung aduce pe langa progresul civilizatiei contemporane si la o serie de probleme legate printre altele de poluarea fara precedent a mediului inconjurator si ca o consecinta la deteriorarea conditiilor de viata. Astfel, extinderea zonelor contaminate reprezinta o problema majora de mediu in lumea moderna, careia tehnologia actuala este chemata sa-i ofere solutii. Cercetatorii din intreaga lume si-au indreptat atentia catre dezvoltarea unor noi metode eficiente si putin costisitoare pentru a fi folosite in decontaminare stiut fiind ca principalii poluanti cum ar fi metalele grele nu sunt biodegradabili. In plus, metalele grele au tendinta de a se acumula in organismele vii, determinand tulburari ale diferitelor functii vitale si cauzand boli grave [1-3]. Metodele conventionale de tratare si aerare a solului sau arderea reziduurilor industriale pot conduce la riscuri pentru sanatatea organismelor vii iar costurile de realizare sunt destul de ridicate [2-4], astfel ca in ultimii ani o atentie deosebita a fost acordata nanomaterialelor. In ultimii ani au fost raportate numeroase studii de laborator pe diverse materiale cu potentiale aplicatii in tratarea mediului inconjurator, unul din acestea fiind hidroxiapatita care datorita structurii sale permite un numar mare de substitutii cationice ceea ce o face ideala pentru adsorbtia de ioni metalici din solutii apoase.

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Căleiu



Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDFM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Martin Oancea



In acest sens, se propune metoda de obtinere optimizata in laborator prin coprecipitare a hidroxiapatitei poroase folosita spre exemplu in indepartarea ionilor metalici de plumb. Se poate afirma ca sinteza prin coprecipitare a hidroxiapatitei este una dintre cele mai populare metode de obtinere a acestui material pe scala larga. In prezentul brevet se obtin pulberi de hidroxiapatita cu proprietati bine definite si reproductibile printr-o metoda de coprecipitare adaptata plecand de la metoda raportata prima data de Tagai si Aoki [5], obtinandu-se astfel pulberi de hidroxiapatita la scara nanometrica si cu o porozitate ridicata.

Pulberile de hidroxiapatita au fost obtinute plecand de la doua solutii si anume amoniu hidrogen fosfat $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4]$ si nitrat de calciu tetrahidrat $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Cele doua solutii au fost elaborate pastrand raportul molar intre calciu si fosfor la o valoare constanta de 1.67. Ambele solutii se realizeaza folosind apa deionizata si in regim de agitatie continua la temperatura de 60°C . Dupa dizolvarea amoniului hidrogen fosfat si a nitrului de calciu tetrahidrat in apa deionizata, solutia de $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4]$ a fost picurata peste solutia de $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (care in prealabil a fost amestecata cu TEOS (tetraethoxysilan) sau CTAB (bromura de cetilmetilamoniu)) la o temperatura de 50°C in timp ce pH-ul solutiei a fost mentinut la o valoare constanta de 8. TEOS si CTAB fiind utilizati ca surfactanti pentru a creste porozitatea hidroxiapatitei (HAp). Amestecul rezultat a fost agitat timp de o ora la o temperatura de 100°C . Produsul rezultat in urma reactiei de coprecipitare adaptata a fost spalut de patru ori cu apa deionizata, apoi a fost centrifugat la 7000 rot/min si uscat mai apoi in etuva la o temperatura de 50°C timp de 96 ore. Pulberile de hidroxiapatita poroasa (HAp-Th si HAp-CTAB) la scara nanometrica obtinute printr-o metoda de coprecipitare adaptata au fost analizate din punct de vedere morfologic cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (MEB), imaginea obtinuta fiind prezentata in Figura 1. Dupa cum se poate observa pulberile sunt omogene iar particulele au forma elipsoidala.

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

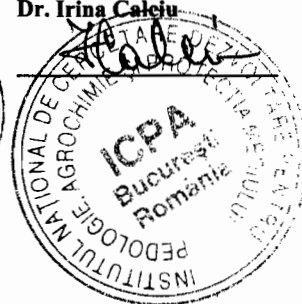
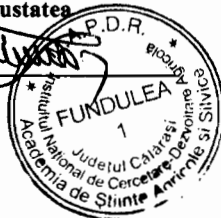
Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

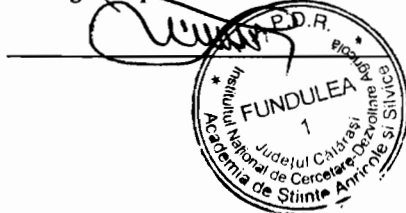
Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de Brigada Dr. Florin Oancea



Proprietatile optice ale pulberilor de HAP au fost puse in evidenta prin spectroscopie in infrarosu cu transformata Fourier (FTIR) si spectroscopie Raman. Determinarea gruparilor functionale prin spectroscopie FTIR s-a realizat in intervalul $400-2000\text{ cm}^{-1}$ la o rezolutie de 4 cm^{-1} cu 256 de scanari. Dupa cum se poate observa din Figura 2, spectrul FTIR a evidenciat prezenta modurilor vibrationale corespunzatoare gruparilor fosfat si hidroxil specifice hidroxiapatitei, ceea ce confirma formarea hidroxiapatitei. Spectrul Raman al pulberilor de HAP a fost inregistrat in intervalul de lungimi de unda $400-1200\text{ cm}^{-1}$ si este prezentat in Figura 3. Spectrul Raman a pus in evidenta prezenta benzii de vibratie caracteristica gruparii PO_4^{3-} cat si a celei de la 960 cm^{-1} asociata modurilor de vibratie interne $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ specifice hidroxiapatitei. Caracterizarea pulberilor de hidroxiapatita poroasa din punct de vedere coloidal (DLS si potential zeta) s-a realizat folosind un analizor de nanoparticule SZ-100 Nanoparticles Analyzer (Horiba, Ltd, Kyoto, Japonia). In Figura 4 se prezinta curba de distributie a dimensiunii nanoparticulelor obtinuta din DLS si potentialul zeta pentru hidroxiapatita poroasa. Pentru a calcula diametrul hidrodinamic, a fost utilizata ecuatia Stokes-Einstein. In urma calculului diametrul hidrodinamic mediu al particulelor de HAP, respectiv (D_{HYD}), obtinut a fost de $51.8 \pm 0.3\text{ nm}$. Solutiile coloidale care au un potential zeta scazut au tendinta de coagulare sau floclare. Valoarea potentialului zeta din proba de HAP a fost de -34.65 mV , putandu-se afirma ca sistemul prezinta o buna stabilitate. In continuare a fost testata eficienta de indepartare a ionilor metalici din solutiile contaminate de catre pulberile poroase de HAP luandu-se ca reper monitorizarea concentratiei de Pb^{2+} in solutii apoase. In cadrul experimentelor, 5 grame de pulbere de HAP a fost adaugata in solutii apoase cu diferite concentratii de Pb^{2+} si la diferite valori ale pH-ului. Pentru obtinerea solutiilor contaminate cu ioni de plumb s-a utilizat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in apa deionizata, iar pentru ajustarea valorii pH-ului a fost utilizata o solutie de 0.1 M HCl .

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Rompiliu Mustatea



Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu



Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea



Experimentele s-au realizat in conditii de laborator la temperatura camerei, solutia finala fiind amestecata continuu timp de 24 ore. Dupa 24 h, solutiile au fost centrifugate si pulberile de HAp recuperate si analizate. Pulberile au fost uscate si caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, iar solutiile analizate din punct de vedere al continutului de ioni de plumb folosind Spectroscopia de absorbtie atomica in flacara (AAS). Pentru a evalua influenta concentratiei de plumb din solutiile apoase au fost realizate experimente de adsorbție. Rezultatele experimentelor de adsorbție a ionilor de plumb de catre HAp nanometrica functie de concentratia initiala de Pb^{2+} din solutie sunt prezentate in Figura 5. Dupa cum se poate observa, eficienta de indepartare a plumbului depinde de concentratia initiala a ionilor de Pb^{2+} din solutiile contaminate. Pentru o concentratie de plumb de $0.2g \cdot L^{-1}$, eficienta de indepartare a fost de 80%, demonstrand astfel ca materialul adsorbant (HAp) are o afinitate puternica pentru ionii de Pb^{2+} . Pentru concentratii in intervalul $(0.4-0.7)g \cdot L^{-1}$ eficienta de indepartare a ionilor de Pb^{2+} a crescut linear de la 87% la 97% iar intre $(0.7-1)g \cdot L^{-1}$ a ramas constanta la 97%. Capacitatea de adsorbție a ionilor de plumb a fost definita ca fiind cantitatea de metal retinuta pe unitatea de masa, iar cantitatea de material adsorbit la echilibru q_e , a fost determinata cu ajutorul formulei :

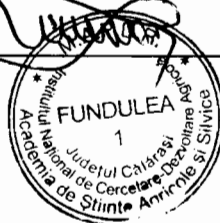
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

unde: C_0 -concentratia initiala de ioni metalici (mg/L); C_e -concentratia ionilor metalici la echilibru (mg/L); V -volumul solutiei; m -cantitatea de adsorbant utilizata in experiment (g).

Pentru determinarea capacitatii de adsorbție a pulberilor de HAp se pot folosi doua modele teoretice, modelul Langmuir si Freundlich. Modelul Langmuir presupune ca stratul adsorbit are grosimea unei molecule, ceea ce conduce la reprezentarea grafica a unei izoterme Langmuir caracterizata de obicei printr-o zona de saturatie.

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



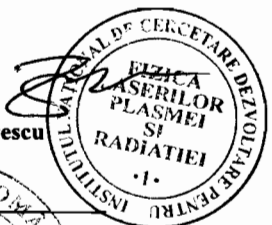
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu



Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCBMM "Cantacuzino"
General de Brigada dr. Florin Oancea



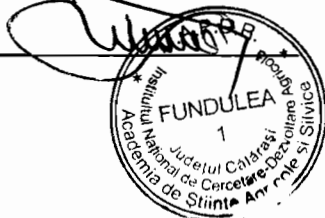
Cu ajutorul modelului Freundlich putem calcula capacitatea de adsorbție, respectiv intensitatea de adsorbție a adsorbantului, care descrie o adsorbție neideală și reversibilă, care nu se limitează la formarea de monostrat. Pentru procesul de îndepărtare a ionilor de Pb^{2+} , din determinările constantelor Langmuir și Freundlich, se constată că toate procesele de adsorbție au fost favorabile, iar pulberile de HAp ar putea fi folosite cu succes pentru dezvoltarea unei tehnologii pentru depoluarea apelor reziduale.

Pentru aplicațiile de mediu sunt importante efectele pulberii de HAp poroasă asupra materialului biologic. În urma experimentelor *in vitro* asupra citotoxicității pulberilor de HAp aplicate liniilor celulare BHK21 (Figura 6) și N2a (Figura 7) se constată că celulele tratate cu HAp nu au suferit modificări morfologice față de proba control, monostratul celular fiind uniform format. Mai mult, chiar și la concentrații crescute de HAp s-au dovedit a avea o citotoxicitate foarte bună pentru ambele linii celulare (Figurile 6-7). În cazul aplicațiilor de mediu, este important de evaluat eficiența nanomaterialelor asupra mobilității metalelor grele dar și din punctul de vedere al influenței asupra indicatorilor de fertilitate ai solurilor tratate, propunându-se în acest scop o metodologie de testare a hidroxiapatitei poroase pentru o evaluare complexă și unitară a solurilor tratate în scopul remedierii.

Studiul efectelor remanente ale incorporării celor 3 tipuri de hidroxiapatită poroasă testate au urmărit evaluarea principalilor indicatori de sol implicați în comportarea metalelor în sol: pH, conținut de metale în diferite forme dar și indicatorii de fertilitate ce pot fi afectați de tratamentele aplicate. S-au folosit pentru teste materialele de sol tratate în urma cu 12 luni. Datele experimentale au fost prelucrate statistic folosind metoda analizei de varianță (ANOVA) pentru un model bifactorial. S-au folosit materialele de sol tratate anterior când pentru experimentare s-a folosit un material de sol contaminat cu metale grele, recoltat din zona Copsa Mica, dintr-un areal localizat în apropierea sursei de poluare.

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



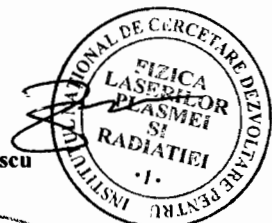
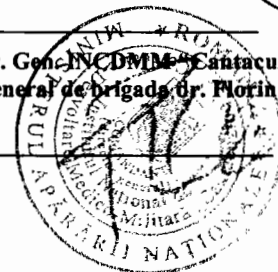
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICRA
Dr. Iriana Galdu



Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada Dr. Florin Oancea



Solul folosit in experimentare are continuturi de metale (Cu, Pb si Zn) care depasesc cu mult pragul de interventie pentru folosinte sensibile stabilite prin Ordinul 756/1997. Se remarca de asemenea reactia acida si textura mijlocie care induc o solubilitate ridicata a poluantilor (Tabel 1). Fiecare nanomaterial a fost incorporat in masa de sol contaminat in diferite doze de aplicare: (i) HAp : 0; 1%; 2%, 3%, 4%, 5%, 6% ; (ii) HAp-Th: 0; 1%; 2%, 3%, 4%, 5%, 6% ; (iii) HAp-CTAB: 0; 1%; 2%, 3%, 4%, 5%, 6%. Dupa 12 luni de la initierea experimentului probele au fost recoltate si s-au efectuat determinarile de laborator in vederea stabilirii modificarilor aparute la nivelul caracteristicilor de interes: pH, continuturi de metale in forma potential accesibila, nutrienti precum fosforul si potasiul accesibil plantelor.

Tabel 1. Caracteristici chimice ale materialului de sol folosit in experimentare (provenit de la Copsa Mica, stratul 0-20cm)

Caracteristica	Unitate de masura	Valoare medie (n=10)
pH		5,51
Continut de azot Kjeldahl	%	0,090
Continut de carbon organic	%	1,32
Continut de fosfor accesibil (P _{AL})	mg/kg	35
Continut de potasiu accesibil (K _{AL})	mg/kg	120
Continut de plumb (aqua regia)	mg/kg	2871
Clasa texturala	SM - textura mijlocie – lut nisipos mijlociu	

Director USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

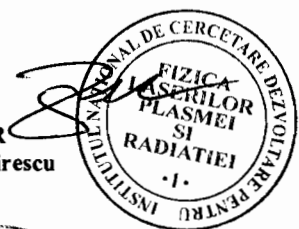
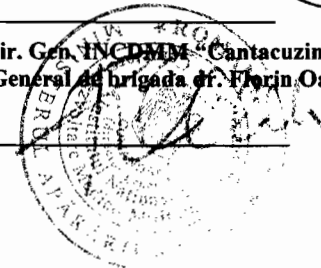
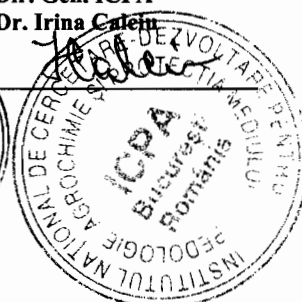
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea



Din aceasta perspectiva si tinand cont ca materiale studiate sunt valoroase iar aplicarea lor in cantitati reduse a avut efecte semnificative asupra mobilitatii metalelor in sol, cercetarile au fost orientate in scopul caracterizarii complexe a solului tratat in scopul evidentierii efectelor remanente ale tratamentelor dar si al efectelor produse de incorporarea celor trei materiale asupra indicatorilor de fertilitate ai solului. Inca de la inceput aplicarea celor 3 tipuri de nanomateriale (HAp, HAp-Th si HAp-CTAB) au condus la cresterea valorilor pH ale solului iar aceasta crestere s-a mentinut si dupa 12 luni (Figura 8). Comparativ cu valorile obtinute dupa 60 de zile de la aplicarea tratamentului se observa o crestere a valorilor medii ale pH-ului in variantele tratate cu HAp-CTAB si cu HAp-Th. Cea mai importanta crestere a fost observata in cazul tratamentelor cu HAp-CTAB. Indiferent de tipul de material aplicat, dupa 12 luni de la incorporare, prin cresterea dozei de material s-au produs modificari asigurate statistic. Comparativ cu martorul, aplicarea unei doze de 4% material de imobilizare a crescut statistic semnificativ valoarea pH-ului solului tratat. Cea mai mare crestere a fost stabilita in materialele de sol tratate cu 6% hidroxiapatita cresterea fiind de 13% fata de martor (Figura 8).

Plumbul este unul dintre metalele cele mai reactive fata de hidroxiapatita. De asemena in solul luat in studiu se regaseste in cantitati excesive, valorile stabilite depasind de peste 20 de ori valoarea de alerta pentru folosinta mai putin sensibile (Ordinul 756/1997). Aplicarea acestor nanomateriale poate reprezenta o solutie eficienta si totodata eficace de reducere a riscului indus de prezenta plumbului in sol. Nu exista diferente statistic semnificative intre cele 3 nanomateriale testate dar comparativ cu martorul, indiferent de material aplicarea unei doze de 1% conduce la o scadere statistic semnificativa a valorilor continuturilor de Pb schimbabil.

Rektor USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

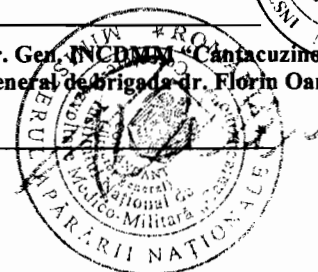
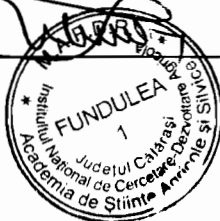
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDMM "Cantacuzino"
General de Brigada dr. Florin Oancea



Valoarea continutului de Pb schimbabil determinata in martor (sol netratat) a fost de 154,9 mg·kg⁻¹ in timp ce in solul tratat cu doza maxima de nanomaterial, valorile continutului de Pb in forma schimbabila a fost de 1,0 mg·kg⁻¹. Aceste rezultate sunt in concordanta cu rezultatele obtinute de [6]. Prin urmare aplicarea unei cantitati echivalente a 1% nanomaterial pe baza de hidroxiapatita poroasa conduce la scaderea cu 72% a mobilitatii plumbului intr-un sol puternic contaminat (Figura 9a). In ceea ce priveste bioaccesibilitatea plumbului asociata riscului de toxicitate, efectele aplicarii tratamentelor cu hidroxiapatita poroasa sunt prezentate in Figura 9b. In conditiile unor continuturi excesive de plumb bioaccesibil in martor se observa ca la 12 luni dupa aplicarea tratamentelor a condus la reducerea bioaccesibilitatii acestuia inca de la aplicarea unei cantitati echivalente a 2% material pe baza de hidroxiapatita poroasa. Nu exista diferentieri asigurate statistic intre cele trei materiale testate in ceea ce priveste abilitatea lor de a reduce continutul de plumb in forma bioaccesibila. Continuturile de Pb bioaccesibil au scazut sub influenta tratamentelor de la 121 mg·kg⁻¹ (martor) la 19 mg·kg⁻¹ (tratamentul cu nanomaterial 6%).

Rezultatele sunt in deplina concordanta cu cele ale studiului realizat de [7], care recomanda nanohidroxiapatita pentru utilizare in fitoremedierea solurilor contaminate cu metale.

Toate aceste experimente privind decontaminarea mediului respectiv a apelor poluate si a solului infestat cu metale grele arata ca nanomaterialele bazate pe HAp-poroasa pot constitui o solutie viabila in efortul de pastrare a unui mediu curat in conditiile unei revolutii industriale fara precedent.

Rect. USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCMM "Cantacuzino"
General de Brigada dr. Florin Oancea



BIBLIOGRAFIE

- [1] D. Liao, W.Zheng, X.Li, Q.Yang, X. Yue, L.Guo, G.Zeng , Journal of Hazordous Materials, **177**, pg. 126-130 (2010).
- [2] S.H.Jang, B.G.Min, J.G.Jeong, W.S.Lyoo, S.C.Lee, Journal of Hazordous Materials, **152**, pg.1285-1292 (2008).
- [3] R.W. Gillham, R.S. O'Hannesin, Ground Water, **32**, pg.958-967 (1994)
- [4] P.Biswas, C.Y.Wu, J.Air Waste Manage Assoc. **55** , pg.708-746 (2005)
- [5] H. Tagai, H.Aoki , Mechanical properties of biomaterials, Chapter **39**, Edited by G.W.Hastings and D.F.Wiliamsm John Wiley& Sons Ltd, 213 (1987)
- [6] L.Q. Ma, S.J.Traina, T.J.Logan, J.A.Ryan, Environ. Sci.Technol. **29**, pg.1219 (1994).
- [7] L.Ding, J.Li, W.Liu, Q.Zuo, S.Liang, Int.J.Environ.Res.Public Health, 2017, **14**, 532 pg.doi:10.3390/ijerph1450532 (2017).

Recteur USAMVB
Prof. univ. Dr. Răzvan Ionuț Teodorescu

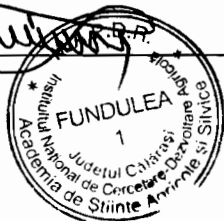
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionuț Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDMM "Gentacuzino"
General de brigadă dr. Florin Ōancea



REVEDICARI

1. Obținerea în laborator a hidroxiapatitei poroase cu dimensiuni nanometrice printr-o metoda de coprecipitare optimizata caracterizata prin aceea ca pulberile de hidroxiapatita au fost obtinute plecand de la doua solutii, respectiv amoniu hidrogen fosfat $[(NH_4)_2H_2PO_4]$ si nitrat de calciu tetrahidrat $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$. Cele doua solutii au fost elaborate pastrand raportul molar intre calciu si fosfor la o valoare constanta de 1.67. Ambele solutii se realizeaza folosind apa deionizata si in regim de agitare continua la temperatura de $60^\circ C$. Dupa dizolvarea amoniului hidrogen fosfat si a nitraturului de calciu tetrahidrat in apa deionizata, solutia de $[(NH_4)_2H_2PO_4]$ a fost picurata peste solutia de $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ (care in prealabil a fost amestecata cu TEOS sau CTAB) la o temperatura de $50^\circ C$ in timp ce pH-ul solutiei a fost mentinut la o valoare constanta de 8. TEOS si CTAB au fost utilizati ca surfactanti pentru a creste porozitatea hidroxiapatitei (HAp). Amestecul rezultat a fost agitat timp de o ora la o temperatura de $100^\circ C$. Produsul rezultat in urma reactiei de coprecipitare adaptata a fost spalut de patru ori cu apa deionizata, apoi a fost centrifugat la 7000 rot/min si uscat mai apoi in etuva la o temperatura de $50^\circ C$ timp de 96 ore.
2. Caracterizarea pulberilor de hidroxiapatita poroasa din punct de vedere coloidal folosind metoda DLS si potential zeta cu ajutorul unui analizor de nanoparticule. Pentru calculul diametrului hidrodinamic se utilizeaza ecuatia Stokes-Einstein, datele indicand diametrul hidrodinamic mediu al particulelor de HAp, spre exemplu 51.8 ± 0.3 nm, iar calculul potentialului zeta din proba de HAp indica starea de stabilitate (ex:-34.65 mV, stare de stabilitate moderata).

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDAF "Cantacuzino"
General de Brigada dr. Florin Oancea



3. Testarea eficienței de îndepărtare a ionilor metalici din soluțiile contaminate de către pulberile poroase de HAp (HAp-Th și HAp-CTAB) luându-se ca reper monitorizarea concentrației de Pb^{2+} în soluții apoase. Prepararea soluțiilor de decontaminare caracterizată prin aceea că 5 grame de pulbere de HAp a fost adăugată în soluții apoase cu diferite concentrații de Pb^{2+} și la diferite valori ale pH-ului. Pentru obținerea soluțiilor contaminate cu ioni de plumb s-a utilizat $Pb(NO_3)_2$ în apă deionizată, iar pentru ajustarea valorii pH-ului a fost utilizată o soluție de 0.1 M HCl. Experimentele s-au realizat în condiții de laborator la temperatura camerei, soluția finală fiind amestecată continuu timp de 24 ore. După 24 h, soluțiile au fost centrifugate și pulberile de HAp recuperate și analizate. Pulberile au fost uscate și caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, iar soluțiile analizate din punct de vedere al conținutului de ioni de plumb folosind Spectroscopia de absorbție atomică în flacăra (AAS).
4. Realizarea de experimente de adsorbție pentru a evalua influența concentrației de plumb din soluțiile apoase folosind ca depoluant hidroxiapatita poroasă obținută în urma utilizării TEOS și CTAB ca surfactanți. Rezultatele experimentelor de adsorbție indică că eficiența de îndepărtare a plumbului depinde de concentrația inițială a ionilor de Pb^{2+} din soluțiile contaminate. Astfel, pentru o concentrație de plumb de $0.2g \cdot L^{-1}$, eficiența de îndepărtare a fost de 80%, demonstrând astfel că materialul adsorbant (HAp) are o afinitate puternică pentru ionii de Pb^{2+} . Capacitatea de adsorbție a pulberilor de HAp se poate studia pe două modele teoretice, respectiv modelul Langmuir și modelul Freundlich, iar în procesul de îndepărtare a ionilor de Pb^{2+} din determinările constantelor Langmuir și Freundlich se constată că toate procesele de adsorbție sunt favorabile, iar pulberile de HAp ar putea fi folosite cu succes pentru dezvoltarea unei tehnologii pentru depoluarea apelor reziduale.

Director USAM/B
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

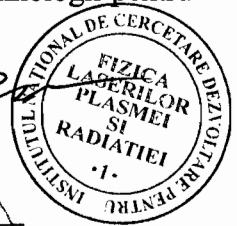
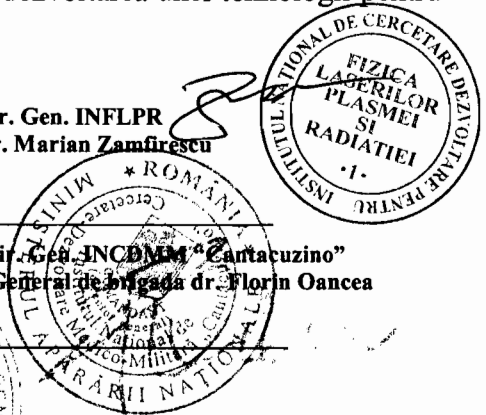
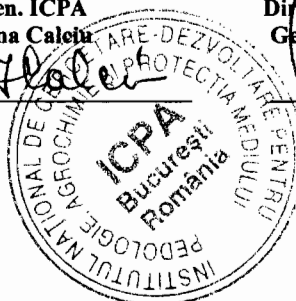
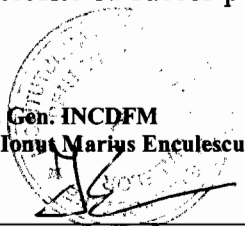
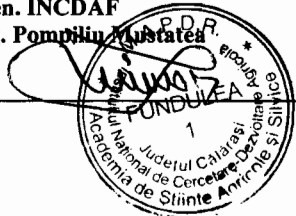
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Anghelache

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCMM "Cartacuzino"
General de brigadă dr. Florin Oancea



5. Caracterizarea solului tratat pentru evidentierea efectelor remanente a incorporării nanomaterialelor de tipul : HAp poroasa sintetizata in laborator, compus pe baza de HAp si trimetilxisilan sintetizat in laborator (HAp-Th) si compus pe baza de HAp si bromura de cetiltrimetilamoniu sintetizat in laborator (HAp-CTAB) unde fiecare nanomaterial a fost incorporat in masa de sol in diferite doze de aplicare respectiv : 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%.
6. Folosirea tratamentelor cu nanomateriale de tip HAp, HAp-Th si HAp-CTAB a solului contaminat cu metale precum Pb caracterizat prin aceea ca se observa cresterea valorii pH-ului solului, crestere care s-a mentinut si dupa 12 luni de la incorporare, in raport cu tehnicile clasice de remediere prin imobilizare in situ. Se observa de asemenea modificarea continutului de metal in forma bioaccesibila plantei la diferitele doze de nanomateriale aplicate.

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

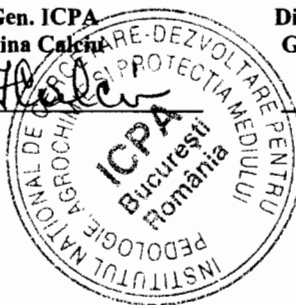
Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calka

Dir. Gen. INCDAF "Cantacuzino"
General de Brigada dr. Florin Oancea



FIGURI

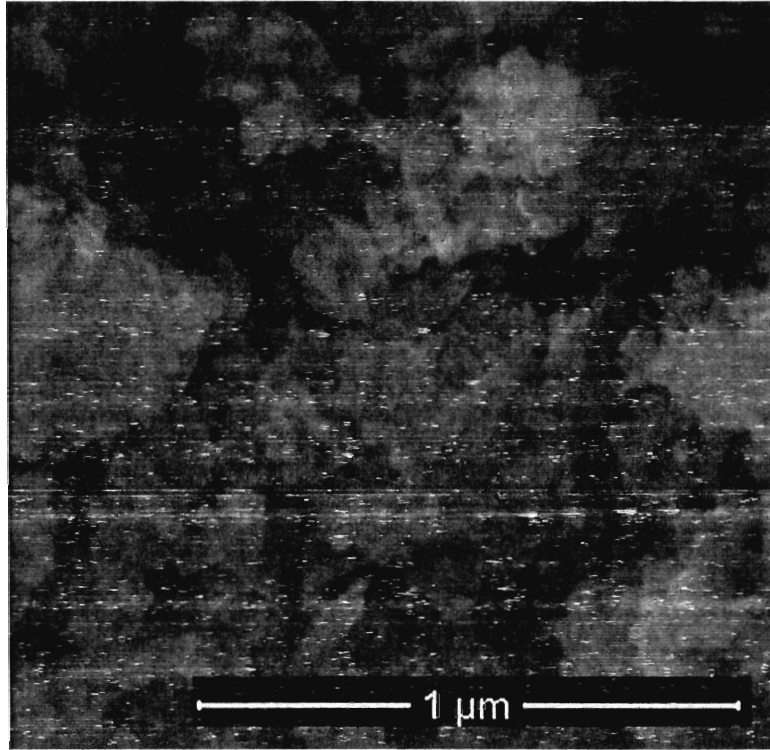
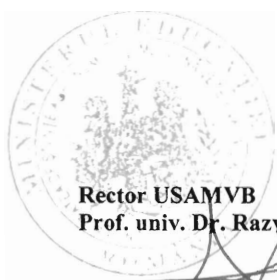
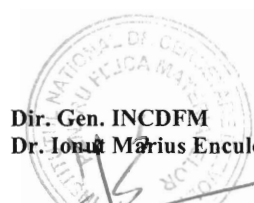


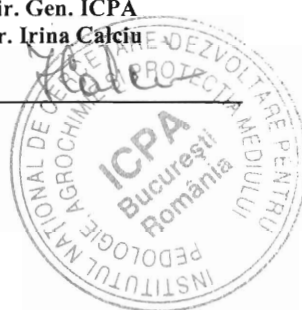



Figura 1. Micrografia MEB a pulberilor de HAp obtinuta prin coprecipitare

 <p>Rector USAMVB Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu</p>	 <p>Dir. Gen. INCDFM Dr. Ionut Marius Enculescu</p>	 <p>Dir. Gen. INFISPR Dr. Marian Zamfirescu</p>
<p>Dir. Gen. INCDAF Dr. Ing. Pompiliu Mustatea</p> 	<p>Dir. Gen. ICPA Dr. Irina Calciu</p> 	<p>Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino" General de brigada dr. Florin Oancea</p> 

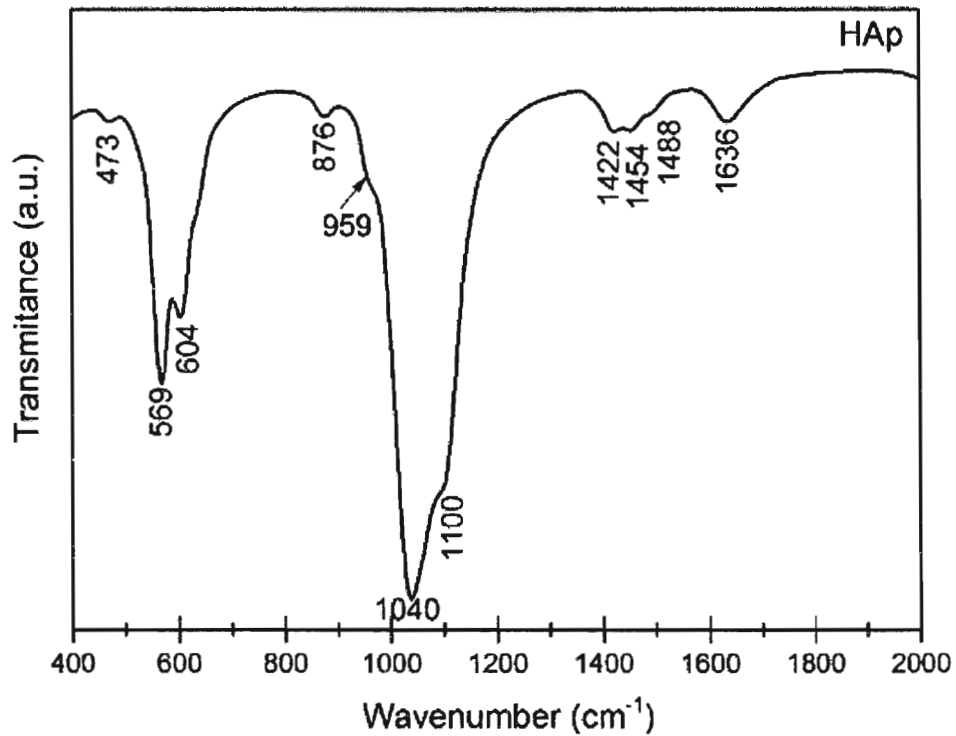
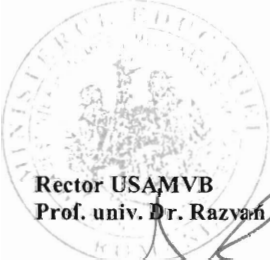
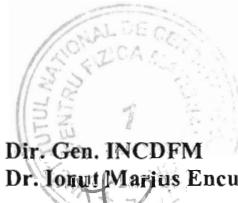

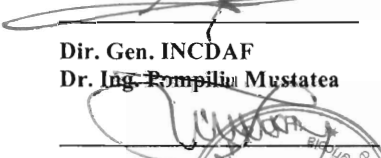
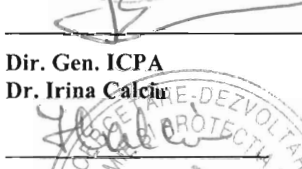
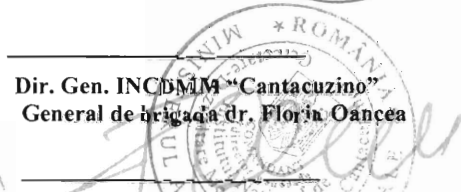


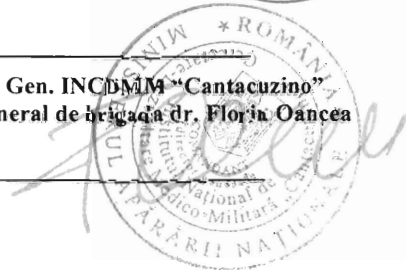


Figura 2. Spectrul FTIR obtinut pentru pulberile de HAp obtinute prin coprecipitare.

 Rector USAMVB Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu	 Dir. Gen. INCDFM Dr. Ionut Marius Enculescu	 Dir. Gen. INFELPR Dr. Marian Zamfirescu
 Dir. Gen. INCDAF Dr. Ing. Pompiliu Mustatea	 Dir. Gen. ICPA Dr. Irina Calciu	 Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino" General de brigada dr. Florin Oancea
		

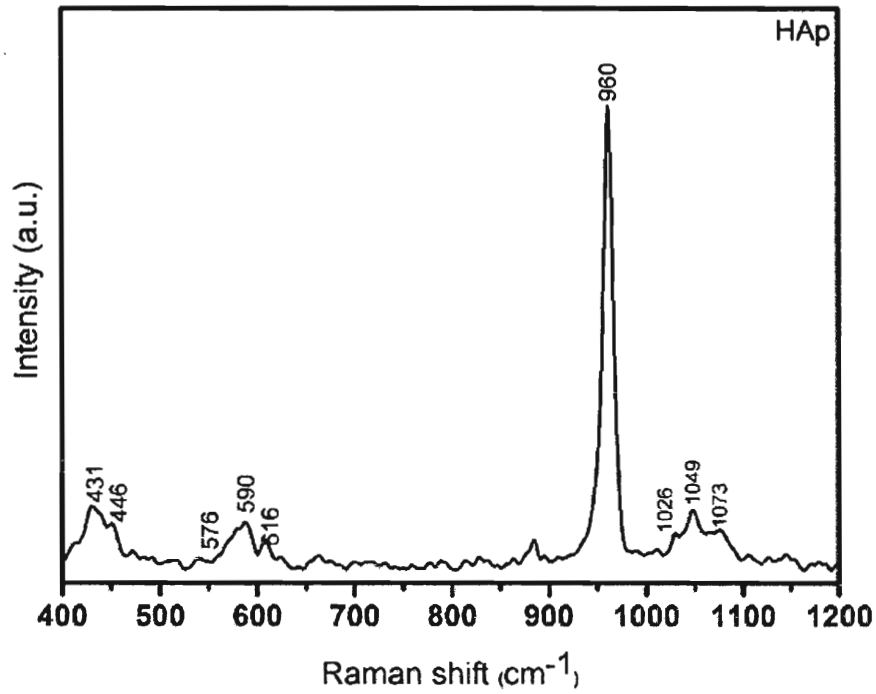



Figura 3. Spectrul Raman inregistrat pentru pulberea HAp obtinuta prin coprecipitare.


Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu


Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu


Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu


Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea


Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu


Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea

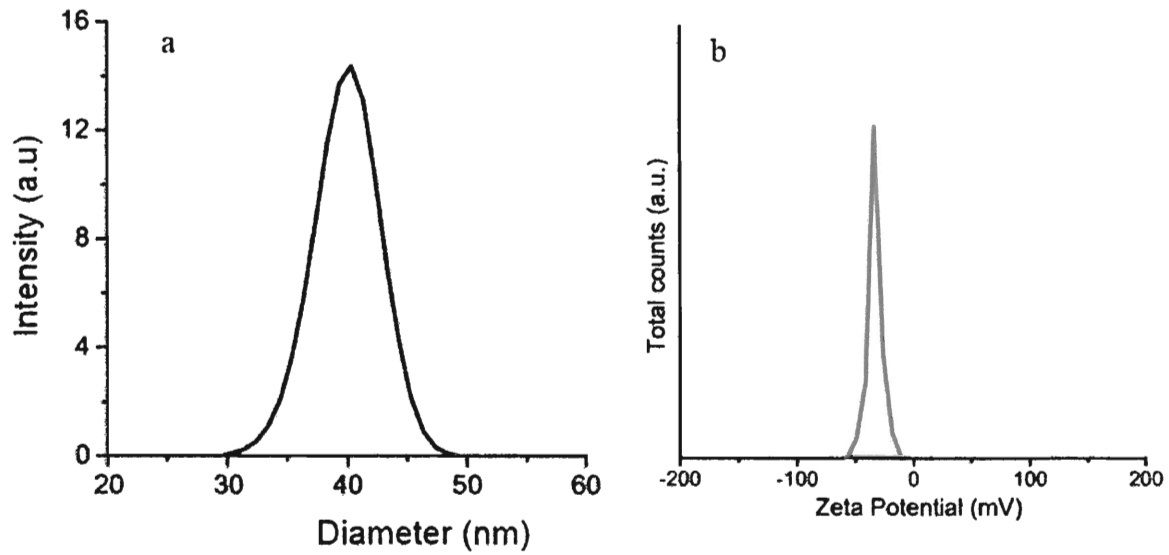


Figura 4. Curba de distributie a dimensiunii nanoparticulelor obtinuta din DLS si zeta-potential pentru hidroxiapatita poroasa

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDEM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatescu

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea

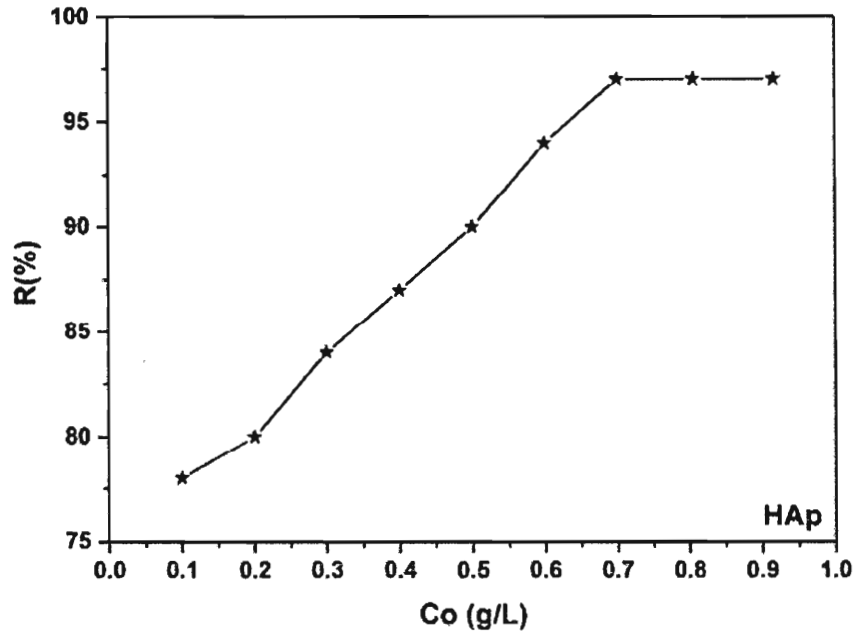
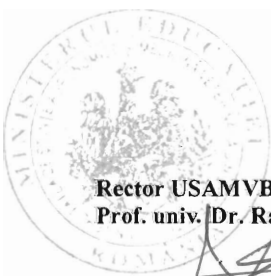


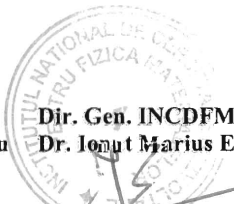
Figura 5. Efectul concentratiei initiale de Pb^{2+} asupra procesului de indepartare a plumbului cu ajutorul pulberilor de HAp.



Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

[Handwritten signature]

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

[Handwritten signature]

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

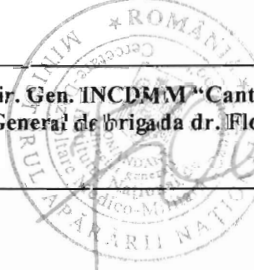


Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

[Handwritten signature]

Dir. Gen. INCDMM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea

[Handwritten signature]



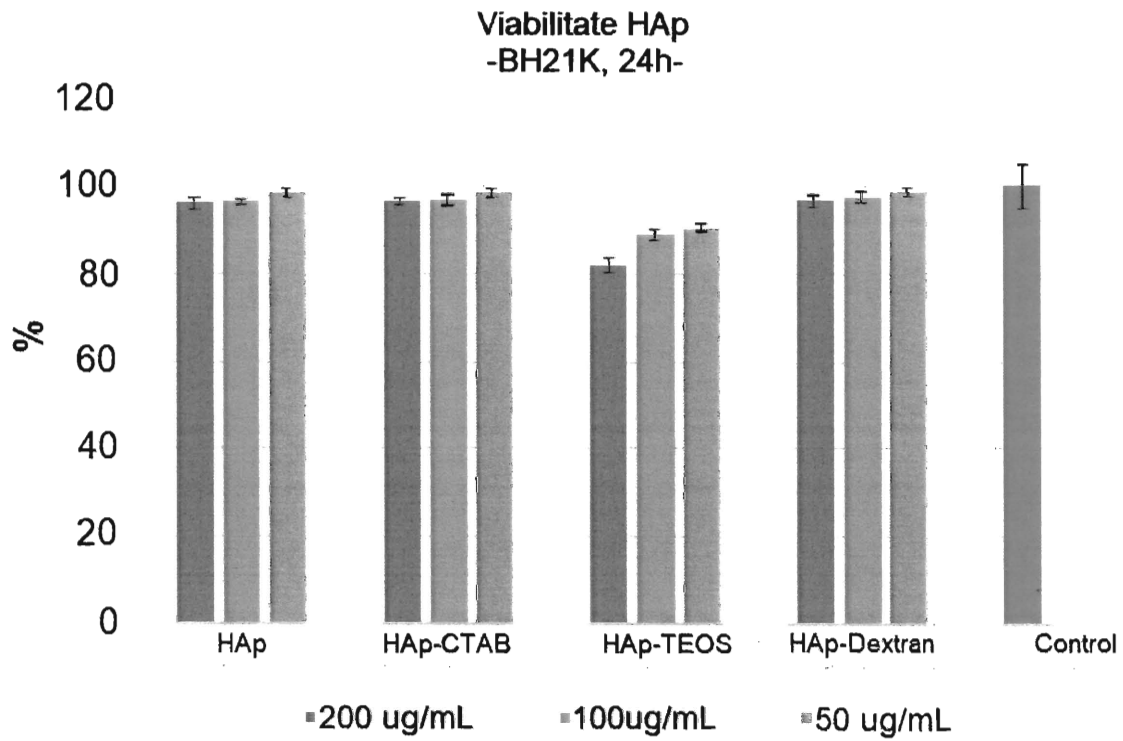

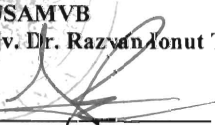
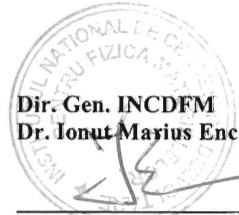




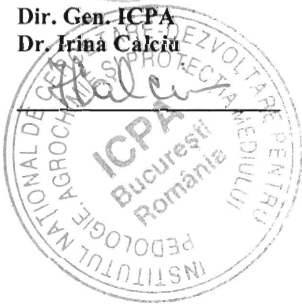



Figura 6. Viabilitatea liniilor celulare BH21K tratate cu hidroxiapatita poroasa, la 24h.

 Rector USAMVB Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu 	 Dir. Gen. INCDFM Dr. Ionut Marius Enculescu 	 Dir. Gen. INFLPR Dr. Marian Zamfirescu 
Dir. Gen. INCDAF Dr. Ing. Pompiliu Mustatea 	Dir. Gen. ICPA Dr. Irina Calciu 	Dir. Gen. INCDMM "Cantacuzino" General de Brigada dr. Florin Oancea 

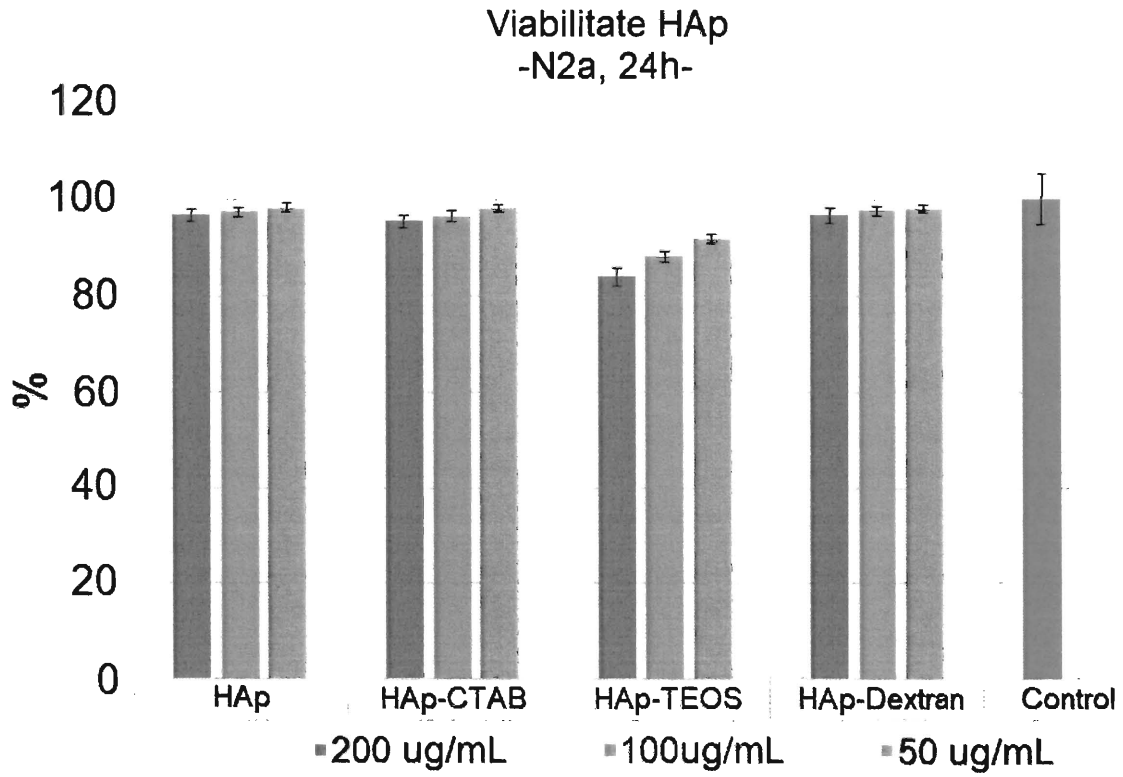


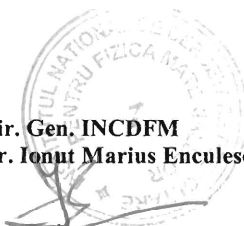
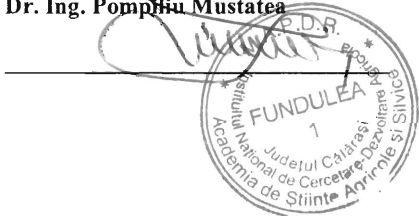
Figura 7. Viabilitatea liniilor celulare N2a tratate cu hidroxiapatita poroasa, la 24h.



Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

[Signature]

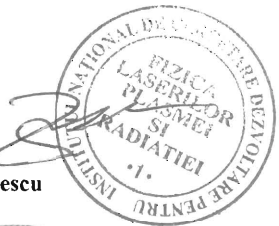
Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

[Signature]

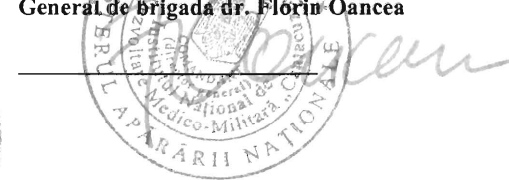
Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

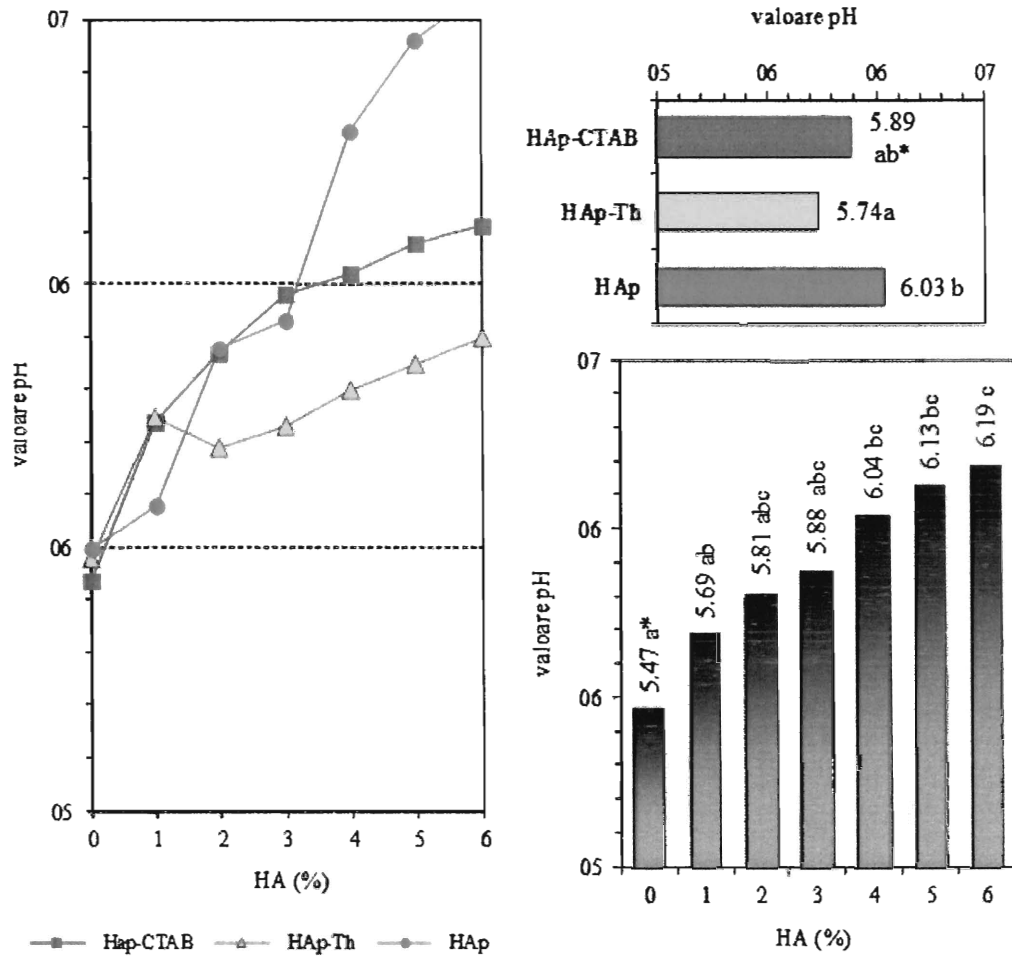


Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

[Signature]

Dir. Gen. INCDMM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea





* Valorile urmate de aceeasi litera (a, b, ...) nu diferă semnificativ între ele (metoda de comparație multiplă Tukey - prag de semnificație $\alpha=0,05$).

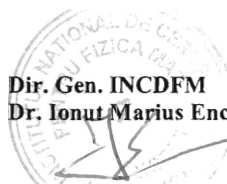
Figura 8. Efectele aplicării HAp, HAp-Th și HAp-CTAB asupra valorii pH-ului unui sol cantaminat de la Copsa Mica (dupa 1 an de la aplicare).



Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

[Signature]

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea



Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

[Signature]

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu



Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu



Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea



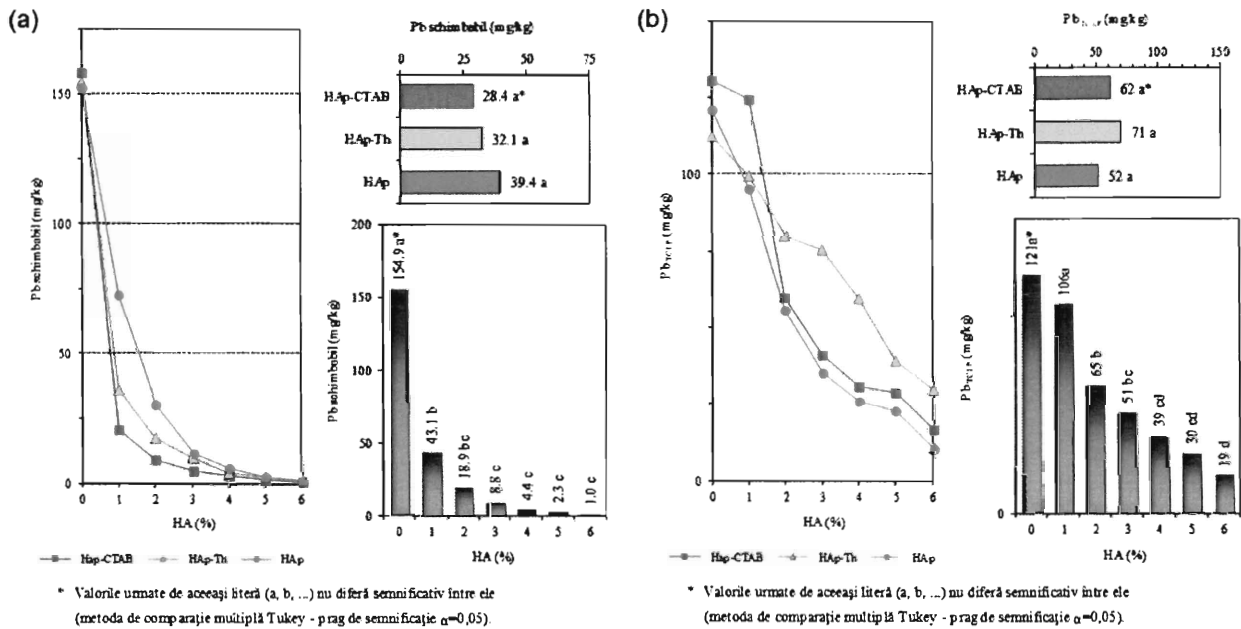


Figura 9. (a). Efectele aplicării HAp, HAp-Th și HAp-CTAB asupra continuturilor de Pb schimbabil dintr-un sol contaminat de la Copsa Mica (12 luni după incorporare).
 (b). Efectele aplicării HAp, HAp-Th și HAp-CTAB asupra continuturilor de Pb bioaccesibil dintr-un sol contaminat de la Copsa Mica (12 luni după incorporare).

Rector USAMVB
Prof. univ. Dr. Razvan Ionut Teodorescu

Dir. Gen. INCDFM
Dr. Ionut Marius Enculescu

Dir. Gen. INFLPR
Dr. Marian Zamfirescu

Dir. Gen. INCDAF
Dr. Ing. Pompiliu Mustatea

Dir. Gen. ICPA
Dr. Irina Calciu

Dir. Gen. INCDDM "Cantacuzino"
General de brigada dr. Florin Oancea