



**HAL**  
open science

# Nanoparticule de oxiu de fier și hidroxiapatita : reactivitate și influența asupra mediului înconjurător

Simona-Liliana Iconaru

## ► To cite this version:

Simona-Liliana Iconaru. Nanoparticule de oxiu de fier și hidroxiapatita : reactivitate și influența asupra mediului înconjurător. Earth Sciences. Université d'Orléans; Universitatea București, 2016. Romanian. NNT : 2016ORLE2031 . tel-01493985

**HAL Id: tel-01493985**

**<https://theses.hal.science/tel-01493985v1>**

Submitted on 22 Mar 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
Facultatea de Fizică  
Școala Doctorală de Fizică

Simona-Liliana ICONARU

---

NANOPARTICULE DE OXID DE FIER SI HIDROXIAPATITA: REACTIVITATE SI  
INFLUENTA ASUPRA MEDIULUI INCONJURATOR.

---

Teză de doctorat

Conducători științifici  
Prof. dr. Emil Stefan BARNA  
Prof.dr. Mikael MOTELICA-HEINO

București, 2015

## **Mulțumiri**

As dori sa le multumesc in primul rand celor doi indrumatori stintifici, domnul Prof. univ. dr. Emil Barna și domnul Prof. univ. dr. Mikael Motelica Heino pentru sprijinul si indrumarea oferita pe parcursul realizării acestei lucrări.

Mulțumirile mele se indreapta de asemenea, si catre Conf. dr. Regis Guegan, pentru sprijinul acordat in efectuarea experimentelor de spectroscopie Raman necesare elaborarii acestei lucrari.

As dori sa ii multumesc in mod special dnei Dr. Daniela Predoi pentru îndrumarea deosebit de meticuloasă, observatiile critice extrem de prețioase, sprijinul și încrederea oferite pe tot parcursul realizării acestei teze.

Ii multumesc de asemenea si dnei Prof. Dr. Mariana Carmen Chifiriuc pentru asistenta in realizarea si interpretarea experimentelor biologice.

Doresc să le mulțumesc tuturor colegilor din Grupul de Nanoparticule Multifuncționale pentru Aplicații Biomedicale (INCDFM), pentru incurajarea oferita, sfaturile colegiale deosebit de utile si ajutorul acordat pe parcursul elaborarii acestei lucrari.

Mulțumesc și sunt profund recunoscătoare familiei mele, pentru suportul moral, înțelegerea și răbdarea de care au dat dovada.

## CUPRINS

<b>Introducere</b> .....	7
<b>Capitolul I.GENERALITĂȚI</b> .....	11
<b>Introducere generală</b> .....	11
i.    Argilele.....	12
ii.   Hidroxizii Dublu Stratificați.....	12
iii.  Polimeri dendritici.....	12
iv.   Nanomateriale metalice.....	13
v.    Nanoparticule magnetice.....	13
vi.   Apatitele.....	13
vii.  Plumbul.....	15
viii. Cuprul.....	16
ix.   Arsenicul.....	17
<b>I.1. Materiale pe baza de fosfat de calciu cu aplicații de mediu</b> .....	17
I.1.1. Hidroxiapatita.....	18
<b>I.2. Materiale pe baza de oxizi de fier cu aplicații de mediu</b> .....	19
I.2.1. Magnetita ( $Fe_3O_4$ ).....	21
I.2.2. Fier zero valent ( $Fe^0$ ).....	22
<b>Bibliografie</b> .....	24
<b>CAPITOLUL II. METODE DE SINTEZĂ ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE</b> .....	30
<b>II.1 Metode de sinteză</b> .....	30
<b>II.1.1. Metode generale de sinteză pentru obținerea unor materiale cu aplicații de mediu</b> .....	30
Introducere.....	30
<b>II.1.1.1. Prezentarea generală a unor metode de sinteză folosite în obținerea materialelor ceramice</b> .....	30
i. Metoda sol-gel.....	31
ii. Metoda hidrotermala.....	31
iii. Metoda emulsiei multiple.....	32
iv. Metoda de coprecipitare.....	32
<b>II.1.1.2. Metode generale de sinteză folosite în obținerea unor oxizi de fier</b> .....	33
i. Metoda sol-gel.....	33
ii. Metoda microemulsiei.....	34
iii. Metoda pirolizei.....	34
iv. Metoda de coprecipitare.....	35
<b>II.1.2. Metoda de coprecipitare adaptata pentru obținerea unor noi materiale cu aplicații de mediu</b> .....	36



<b>II.1.2.1. Metoda de coprecipitare adaptată pentru obținerea unor noi materiale poroase pe bază de Hap cu aplicații de mediu.....</b>	<b>36</b>
Materiale.....	36
i. Sinteza hidroxiapatitei la scara nanometrică (N-HAp).....	36
ii. Sinteza nanocompozitelor de tip hidroxiapatită/MTEOS (MTh:HAp).....	36
iii. Sinteza nanocompozitelor de tip hidroxiapatită/TEOS (Th :HAp).....	37
iv. Sinteza nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperita cu dextran (DHAp).....	37
<b>II.1.2.2. Metoda de coprecipitare adaptata pentru obținerea unor oxizi de fier la scara nanometrică cu aplicații de mediu.....</b>	<b>37</b>
Materiale.....	37
i. Sinteza magnetitei (N-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) la scara nanometrică.....	37
<b>II.2. Tehnici de caracterizare.....</b>	<b>38</b>
II.2.1. Tehnici de caracterizare folosite pentru caracterizarea structurala si morfologica.....	38
II.2.1.1. Difracția de raze X (DRX).....	38
II.2.1.2. Microscopie electronica in transmisie (MET).....	39
II.2.1.3. Microscopia electronica de baleiaj (MEB).....	40
II.2.1.4. Spectrometria de absorbtie atomica cu flacăra (AAS).....	41
II.2.2. Tehnici de caracterizare folosite pentru evaluarea proprietăților optice.....	41
II.2.2.1. Spectroscopia în Infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	41
II.2.2.2. Spectroscopia Raman.....	42
II.2.3. Tehnici de caracterizare folosite pentru studiul suprafeței specifice.....	43
II.2.3.1. Analiza Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	43
II.2.4. Tehnici de caracterizare folosite pentru evaluarea proprietăților biologice.....	44
II.2.4.1. Studii de biocompatibilitate.....	44
i. Stabilirea densității celulare.....	44
ii. Determinarea viabilității celulare.....	44
iii. Teste de viabilitate.....	44
iv. Citometrie în flux.....	44
<b>II.2.4.2. Evaluarea proprietăților antimicrobiene.....</b>	<b>45</b>
i. Screening-ul calitativ al sensibilității diferitelor tulpini microbiene față de nanoparticule cu potențială acțiune antimicrobiană.....	45
ii. Testarea cantitativă a activității antimicrobiene în vederea determinării unor parametri cantitativi ai acțiunii antimicrobiene (CMI) pe tulpini bacteriene izolate clinic și tulpini microbiniene de referință .....	45
iii. Evaluarea influenței compușilor testați asupra dezvoltării de biofilme microbiene pe substrat inert.....	45
<b>Bibliografie.....</b>	<b>46</b>
<b>CAPITOLUL III. CARACTERIZAREA MATERIALELOR CERAMICE CU APLICAȚII ÎN REMEDIEREA MEDIULUI.....</b>	<b>51</b>

<b>III.1. Caracterizarea hidroxiapatitei la scara nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului.....</b>	<b>51</b>
III.1.1. Difractie de raze X (DRX).....	51
III.1.2. Microscopie electronică în transmisie (MET).....	52
III.1.3. Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	53
III.1.4. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	54
III.1.5. Spectroscopie Raman.....	55
III.1.6. Adsorpție-Desorpție de gaz (BET).....	56
III.2. Caracterizarea materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remedierea mediului.....	57
III.2.1. Difracția de raze X (DRX).....	57
III.2.2. Microscopie electronică în transmisie (MET).....	58
III.2.3. Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	59
III.2.4. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	60
III.2.5. Spectroscopie Raman.....	62
III.2.6. Adsorpție-Desorpție de gaz (BET).....	62
<b>III.3. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb<sup>2+</sup> ale materialelor ceramice cu aplicații în remedierea mediului.....</b>	<b>63</b>
III.3.1. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Pb <sup>2+</sup> din soluții apoase.....	64
i. Difracție de raze X (DRX).....	64
ii. Microscopie electronică în transmisie (MET).....	66
iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	67
iv. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	68
v. Spectroscopie Raman.....	68
<b>III.3.2. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Pb<sup>2+</sup> din soluții apoase.....</b>	<b>69</b>
III.3.2.1. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Pb <sup>2+</sup> din soluții apoase.....	71
i. Difracție de raze X (DRX).....	71
ii. Microscopie electronică în transmisie (MET).....	72
iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	73
iv. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	75
III.3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /TEOS utilizate pentru îndepărtarea ionilor de Pb <sup>2+</sup> din soluții apoase.....	76
i. Difracție de raze X (DRX).....	76
ii. Microscopie electronică în transmisie (MET).....	77
iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	78
iv. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	79

v.Spectroscopie Raman.....	80
<b>III.3.3. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a hidroxiapatitei acoperite cu dextran utilizată pentru îndepărtarea ionilor de Pb<sup>2+</sup> din soluții apoase.....</b>	<b>81</b>
i.Difracție de raze X (DRX).....	82
ii.Microscopie electronică în transmisie (MET).....	82
iii.Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	83
iv.Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).....	86
<b>III.5. Spectrometrie de absorbție atomică în flacăra (AAS).....</b>	<b>87</b>
III.5.1. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb <sup>2+</sup> a hidroxiapatitei la scara nanometrică și comercială.....	87
III.5.2. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb <sup>2+</sup> materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu.....	94
III.5.3. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb <sup>2+</sup> a nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperită cu dextran.....	100
<b>III.6. Studiul proprietăților biologice ale materialelor ceramice cu aplicații în remedierea mediului.....</b>	<b>102</b>
III.6.1. Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului.....	103
i. Studii de biocompatibilitate ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului.....	103
ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului.....	105
III.6.2 Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remedierea mediului.....	107
i. Studii de biocompatibilitate ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remedierea mediului.....	107
ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remedierea mediului.....	109
III.6.3. Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remedierea mediului.....	111
i. Studii de biocompatibilitate ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remedierea mediului.....	111
ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remedierea mediului.....	112
<b>III.7. Concluzii.....</b>	<b>115</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>116</b>

<b>CAPITOLUL IV. CARACTERIZAREA MATERIALELOR OXIDICE CU APLICAȚII ÎN REMEDIEREA MEDIULUI .....</b>	<b>123</b>
<b>Introducere.....</b>	<b>123</b>
<b>IV.1. Influența adsorbției ionilor de As și Cu asupra proprietăților fizico-chimice ale magnetitei.....</b>	<b>124</b>
i.    Difracție de raze X (DRX).....	124
ii.   Microscopie electronică de baleiaj (MEB).....	126
iii.  Microscopie electronică în transmisie (MET).....	128
iv.   Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).....	129
v.    Spectroscopie Raman.....	130
vi.   Adsorbție-Desorbție de gaz (BET).....	132
<b>IV.2. Studiul eficienței magnetitei în îndepărtarea ionilor de As și Cu din soluții contaminate.....</b>	<b>133</b>
<b>IV.3. Influența dimensiunii magnetitei asupra proprietăților biologice.....</b>	<b>137</b>
<b>IV.3.1. Influența dimensiunii magnetitei asupra biocompatibilității.....</b>	<b>137</b>
i.    Viabilități celulare.....	138
ii.   Citometrie în flux.....	139
<b>IV.3.2. Influența dimensiunii magnetitei asupra proprietăților antimicrobiene.....</b>	<b>140</b>
<b>IV.4. Concluzii.....</b>	<b>142</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>143</b>
<b>Lista de lucrări științifice.....</b>	<b>146</b>

## Introducere

Progresul realizat în industrie și tehnologie în zilele noastre ne oferă oportunități fără precedent. Posibilitatea de a realiza, sintetiza și de a utiliza materia la scară micrometrică și chiar nanometrică sunt doar câteva din avantajele oferite de progresul înregistrat de către știința în ultimele decenii.

Prin controlul dimensiunii în domeniul 1-100 nm se pot obține noi structuri ale căror proprietăți sunt diferite față de cele ale materialelor la scară microscopică. Conform Prof. Roald Hoffmann, laureat al premiului Nobel în Chimie: “Nanotehnologia este modul de a controla ingenios construirea unor structuri mici și mari, cu proprietăți complicate; este calea viitorului, cu structuri proiectate favorabile mediului” [1]. La scară nanometrică atomii și moleculele interacționează și formează noi structuri care posedă proprietăți unice, dependente de dimensiunea particulelor. La scară nanometrică atât interacțiunile dintre molecule cât și procesele și fenomenele care au loc pot fi

controlate și direcționate pentru a construi noi materiale cu geometrii și proprietăți dorite.

Odată cu dezvoltarea rapidă a nanotehnologiilor, o multitudine de nanomateriale noi au fost produse pentru a fi utilizate în domenii cum ar fi medicina, electronica, domeniul farmaceutic, industria energetică, industria cosmetică, industria alimentară, industria chimică precum și în scopul de a proteja și conserva mediul înconjurător. Ca urmare a progresului continuu și rapid înregistrat în știință și tehnologie, fabricarea de noi materiale avansate cu dimensiuni, structuri și proprietăți bine definite a fost un obiectiv important al comunității științifice, în ultimii ani. În același timp, datorită proprietăților deosebite pe care le posedă materialele la scară nanometrică și abilitatea comunităților științifice de a elabora și produce noi materiale nanostructurate cu potențial de a fi utilizate în diverse domenii de activitate, cererea comercială a acestora a fost în continuă creștere. Piața globală a nanotehnologiei a fost estimată la aproximativ 45 de miliarde de dolari în 2007 și se așteaptă să depășească 1000 de miliarde de dolari în 2015 [2].

Una dintre estimările pentru producția de nanomateriale fabricate se situa la nivelul de 2.000 de tone în 2005 și este probabil să crească la 58.000 de tone în 2011-2020[3]. În 2006, doar aproximativ 200 de tipuri de produse au fost fabricate din nanomateriale; dar numărul a crescut la peste 800 în zilele noastre pentru uzul zilnic [4].

Exemple de nanomateriale produse de om includ particulele de titan din cremă cu protecție solară și vopseluri; nanotuburi/fulerena din anvelope, rachete de tenis și monitoare; micro și nano particule din produsele cosmetice; nanoparticule de dioxid de siliciu ca lubrifianți solizi; nanoparticule metalice pentru reabilitarea apelor subterane; și nanoparticule pe bază de proteine în supe, șampon și detergent [5]. Cu toate acestea, s-a dovedit că pe parcursul proceselor de producție, utilizare și a proceselor de eliminare ale nanomaterialelor, apare frecvent posibilitatea ca acestea să fie eliberate și introduse în mediu, ceea ce poate duce la probleme grave ale mediului înconjurător și sistemelor ecologice datorită acumulării lor cu ușurința de către multe tipuri de organisme. De asemenea, expunerea oamenilor la nanoparticule este considerată periculoasă și prezintă amenințări serioase la adresa sănătății deoarece nanoparticulele pot fi absorbite de corpul uman prin inhalare din aer, ingestie din apă potabilă sau alimente și chiar din produsele utilizate în mod obișnuit [6].

Astfel, o buna înțelegere a comportamentului și transportului nanomaterialelor în mediu este esențială pentru evaluarea riscului reprezentat de acestea la adresa sistemului ecologic, precum și dezvoltarea de strategii de atenuare a impactului acestora asupra mediului.

Revoluția industrială de la sfârșitul secolului al 19-lea și începutul secolului 20 a dus la o creștere economică esențială la nivel mondial și la beneficii sociale și economice importante. Cu toate acestea, a avut ca și consecință negativă, poluarea mediului fără precedent. Din nefericire, în cele mai multe cazuri problemele de contaminare ale mediului au fost în mare parte ignorate, fapt ce a dus la agravarea acestora de-a lungul timpului. Un sentiment comun conform căruia "diluarea este soluția problemelor de contaminare" a fost unul din principalele motive care au dus la extinderea zonelor contaminate de-a lungul timpului. Secolul 20 a adus, de asemenea, o cursă a înarmărilor fără precedent, care, la rândul său a adus propriul set unic de probleme mediului înconjurător. Această cursă nebună a înarmărilor care a patronat secolul 20 ne-a lăsat ca și moștenire deșeuri de la peste 40 de ani de producere de arme nucleare precum și o multitudine diversă de arme chimice care continuă să fie păstrate de țări din întreaga lume. Începând cu anii 70 au apărut semne clare de deteriorare a mediului înconjurător și a ecosistemelor cum ar fi: subțierea stratului de ozon, ploii acide, contaminarea apelor, solului și aerului, dispariția multor specii de plante și animale. Ca urmare a deteriorării mediului înconjurător, la nivel global a avut loc și o conștientizare a problemelor cu care se confruntă mediul înconjurător prin organizarea de campanii de informare și mediatizare.

Dezvoltarea economică și industrializarea rapidă din ultimii ani au creat deasemenea multe zone de deșeuri periculoase care contribuie la contaminarea pe scară largă a solului și apei freactice peste tot în lume. Printre acestea se numără adesea site-uri miniere abandonate, gropi de gunoi, zone industriale, rezervoare de petrol care produc scurgeri etc. Extinderea zonelor contaminate reprezintă o problemă majoră de mediu în lumea modernă. Cercetătorii din întreaga lume și-au îndreptat atenția către găsirea unor noi metode de depoluare eficiente și puțin costisitoare, ținând cont că principalii poluanți cum ar fi metalele grele, nu sunt biodegradabile și au tendința de a se acumula în organisme vii, determinând astfel tulburări ale diferitelor funcții vitale și cauzând boli grave [7-8]. Tehnicile convenționale studiate și folosite în prezent pentru reabilitarea mediului au numeroase dezavantaje. Metodele de tratare sau aerare a solului, de extragere a vaporilor din sol sau arderea unor reziduuri industriale folosite până acum conduc la riscuri privind sănătatea organismelor vii iar costurile de realizare sunt, deasemenea, destul de ridicate [9-11].

Ca urmare a acestor inconveniențe se are în vedere dezvoltarea unor tehnologii care să permită reabilitarea mediului înconjurător într-un mod eficient atât din punct de vedere ecologic și biologic cât și din punct de vedere al costurilor implicate.

În scopul eficientizării tehnicilor de tratare și conservare a mediului înconjurător o atenție deosebită a fost acordată nanomaterialelor [12]. În ultimii ani s-au realizat numeroase studii de laborator pe diverse materiale cu potențiale aplicații pentru conservarea și tratarea mediului înconjurător. Printre materialele studiate, o atenție deosebită s-a acordat oxizilor de fier și compozitelor pe baza de hidroxiapatită cu scopul de a fi utilizate pentru decontaminarea solurilor, apelor oceanice și/sau continentale.

Utilizarea materialelor la scara nanometrică [13] pe baza de hidroxiapatită sau oxizi de fier poate conduce la dezvoltarea unor tehnologii mult mai eficiente în

decontaminarea solurilor și a apelor la costuri mult mai mici în comparație cu tehnicile bazate pe materiale la scară micro și/sau microscopică.

În cadrul acestei teze de doctorat ne-am propus obținerea unor materiale cu eficiență ridicată pentru decontaminarea apelor continentale sau oceanice și care ar putea fi folosite cu succes în remedierea solurilor contaminate. Materialele ce ar putea fi folosite în aplicațiile de mediu prezentate mai sus sunt caracterizate atât din punct de vedere fizico-chimic cât și biologic.

Mai mult decât atât, au fost realizate studii de laborator privind eficiența acestor materiale nanometrice în îndepărtarea unor metale grele cum ar fi plumb, cupru și arsenic din ape contaminate.

Lucrarea este structurată în **patru capitole**, ce prezintă proprietăți generale și specifice ale materialelor la scară nanometrică ce fac obiectivul tezei de doctorat.

În primul capitol sunt prezentate noțiuni generale ale materialelor ceramice și oxidice folosite în remedierea mediului înconjurător.

În cel de-al doilea capitol sunt prezentate metode generale de obținere ale materialelor ceramice și oxidice cât și metodele adaptate în laborator pentru obținerea acestor materiale la scară nanometrică în vederea eficientizării proprietăților de adsorbție a diversilor poluanți prezenți în ape și soluri. În cadrul acestui capitol sunt prezentate și tehnicile de caracterizare ale materialelor obținute la scară nanometrică care fac obiectivul studiului nostru.

Următoarele două capitole sunt dedicate prezentării rezultatelor experimentale originale obținute în urma caracterizării fizico-chimice, cinetice și biologice a materialelor ceramice și oxidice folosite în depoluarea apelor contaminate.

## ***Bibliografie***

1. G.Q. Lu, X.S. Zhao (2004) Nanoporous materials: Science and engineering, Series on Chemical engineering, **4**, Imperial Coll. Press, 897.
2. M. R. Wiesner, J.Y. Bottero (2007) Environmental nanotechnology: application and impacts of nanomaterials. McGraw Hill, Boston, Massachusetts, USA.
3. B. Nowack, T. D. Bucheli (2007) Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environmental Pollution* **150**, 5-22.
4. [www.nanotechproject.org](http://www.nanotechproject.org)
5. M.R. Wiesner, G.V. Lowry, P. Alvarez, D. Dionysiou, P. Biswas (2006) Assessing the risks of manufactured nanomaterials, *Environmental Science & Technology* **14**, 4336-4345.
6. K. L. Dreher (2004) Health and Environmental Impact of Nanotechnology: Toxicological Assessment of Manufactured Nanoparticles, *Toxicological Sciences* **77**, 3-5.
7. D. Liao, W. Zheng, X. Li, Q. Yang, X. Yue, L. Guo, G. Zeng (2010) Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials* **177**, 126–130.
8. S.H. Jang, B.G. Min, Y.G. Jeong, W.S. Lyoo, S.C. Lee (2008) Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 1285–1292.
9. R. W. Gillham, R.S. O'Hannesin (1994), Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water* **32**, 958-967.
10. Biswas, P. Wu, C. Y. (2005) Nanoparticles and the Environment, *Critical Review Paper, Journal of the Air & Waste Management Association* **55**, 708–746.



11. D.W. Elliott and W. X. Zhang (2000) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science & Technology* **35**(24), 4922– 4926.
12. G. E. Fryxell, G. Cao (2007) *Environmental Applications of Nanomaterials-Synthesis, Sorbents and Sensors* editors, Imperial College Press, Chapter 2.
13. C.E. Martínez, M.B. McBride (2000), Aging of coprecipitated Cu in alumina: changes in structural location, chemical form, and solubility, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1729-1736.



# Capitolul I.GENERALITĂȚI

## Introducere generală

Ca urmare a dezvoltării tehnologice țările puternic industrializate sunt grav afectate întrucât zonele contaminate au cunoscut o extindere rapidă la scara mondială. Astfel, proiectarea și fabricarea de materiale cu proprietăți specifice noi care ar putea fi utilizate cu succes în remedierea mediului înconjurător a devenit o prioritate în rândul cercetătorilor ce lucrează în diverse domenii științifice.

Recent, un interes sporit s-a acordat materialelor la scara nanometrică datorită proprietăților lor specifice determinate de creșterea suprafeței ca urmare a scăderii raportului volum/suprafață.

Materialele la scara nanometrică prezintă proprietăți fizico-chimice deosebite față de cele ale materialelor micro și/sau macroscopice, care conduc la creșterea eficienței lor în procesele de remediere a mediului înconjurător. Unele dintre proprietățile specifice ale materialelor nanometrice ce conduc la eficientizarea capacității de înlăturare a poluanților din ape și solurile contaminate sunt:

- (i) suprafață specifică mare;
- (ii) capacitatea de a fi funcționalitate prin intermediul unor legături de suprafață ce le sporește afinitatea pentru diverși poluanți;
- (iii) posibilitatea de a fi utilizate ca liganzi selectivi pentru anumite elemente toxice și substanțe organice/anorganice dizolvate în medii apoase.

Mecanismul și cinetica de adsorbție pentru diferiți adsorbânți depind de natura chimică a materialelor și de condițiile experimentale cum ar fi pH-ul soluției, raportul adsorbant/poluant și temperatura sistemului, etc. [1].

Adsorbția este frecvent utilizată pentru a îndepărta impuritățile organice și anorganice din ape reziduale, ape continentale și oceanice contaminate cât și din soluri. Eficiența adsorbânților convenționali este de obicei limitată datorită suprafeței specifice, lipsei selectivității etc., pe când nano-adsorbânții oferă o îmbunătățire semnificativă ca urmare a creșterii suprafeței specifice și a porozității [2].

Metodele convenționale de remediere a apelor și solurilor contaminate cum sunt adsorbția, oxidarea biologică, coagularea, etc., prezintă o serie de dezavantaje. Astfel, folosirea nanomaterialelor pentru remedierea zonelor contaminate ar putea reprezenta una dintre cele mai promițătoare soluții pentru remedierea mediului înconjurător.

Nanoparticulele de argint sunt printre primele nanomateriale folosite în remedierea apelor contaminate. Mai mult decât atât, argintul este recunoscut pentru proprietățile antimicrobiene pe care le posedă iar studiile în această direcție au fost axate pe descrierea mecanismelor care stau la baza acestor proprietăți.

În prezent, pe piață există aparatura și echipamente dotate cu diferite membrane ce conțin ioni de argint ce pot fi folosite pentru purificarea apei potabile prin eliminarea bacteriilor patogene, virusilor, fungilor și chiar a unor organisme eucariote într-un procent de 99,99% (Aquapure, Kinetico, QSI-Nano). Deși existența microorganismelor dăunătoare în ape și soluri este o problemă importantă, poluarea datorată metalelor grele, precum și a produselor chimice organice (hidrocarburi halogenate, benzen, toluen, etc) și alte specii anorganice (nitrați, fosfați, etc) este una dintre cele mai mari probleme ale mediului înconjurător din zilele noastre.

Eficiența materialelor de decontaminare pe baza de minerale, precum carbonatul, varul și fosfații, utilizate pentru scăderea toxicității metalice a fost studiată intens [3]. Dintre materialele minerale folosite în mod frecvent se numără silicații, aluminosilicații sau mineralele argiloase, sulfații, fierul cu valența zero și hidroxizii de fier [4]. Cationii metalici tind să formeze legături puternice cu diferite minerale la scara nanometrică cu diferite minerale cum ar fi mineralele argiloase. Aceste materiale sunt utilizate pentru decontaminarea diverselor medii ca urmare a suprafeței de adsorbție mare. Un număr mare de compuși organici cum ar fi cum ar fi carbonul activ, argilele sau zeoliții sunt adsorbiți în mod eficient de materiale cu suprafața specifică mare. Alte materiale, cum ar fi fierul cu valența zero, pot facilita transferul de electroni cu speciile adsorbite, determinând o degradare chimică a contaminanților organici. Pe de altă parte acest tip de materiale pot conduce la schimbarea stării de oxidare a metalelor, favorizând adsorbția poluanților [5].

Un progres important în dezvoltarea materialelor mezoporoase funcționalitate s-a realizat începând cu anii 1990, când au fost realizați și licați cu suprafața specifică mare precum MCM-41 și SBA-15. În cazul acestor tipuri de materiale raportul suprafața/volum este mare. De asemenea, aceste tipuri de materiale prezintă mezopori uniformi, și o suprafața specifică mare ceea ce le face ideale pentru posibile aplicații în procese de remediere a mediului înconjurător. Rezultatele promițătoare obținute în cazul silicaților mezoporoși au deschis un nou domeniu ce constă în obținerea de materiale cu porozitate ridicată care ar putea fi utilizate pentru îndepărtarea poluanților anorganici.

Un scurt istoric al materialelor cu porozitate și suprafața specifică mare care ar putea fi folosite în decontaminarea solurilor și apelor oceanice și/sau continentale este prezentat mai jos.

#### i. Argilele

Argilele sunt materiale stratificate realizate din foi de silicat. Smectitele fac parte din familia argilelor și prezintă o capacitate mare de schimb cationic și hidratare în prezența apei. Smectitele prezintă o suprafață specifică mare, o densitate mare de sarcină negativă, ceea ce le face un bun candidat pentru adsorbția de cationi metalici [6].

#### ii. Hidroxizii Dublu Stratificați

Hidroxizii Dublu Stratificați (LDH), cunoscuți, de asemenea, sub denumirea de argile anionice sunt materiale stratificate sintetice care prezintă o capacitate mare de schimb anionic și o suprafață specifică mare. Se știe că modificarea compoziției și a condițiilor experimentale de sinteză influențează morfologia, reactivitatea, forma nanostraturilor, precum și afinitatea acestora la anioni în soluții apoase. Mai mult, proprietățile chimice ale LDH se pot modifica, trecând de la hidrofilic la hidrofob ca urmare a intercalării în structura internă a surfactanților anionici.

#### iii. Polimeri dendritici

Polimerii dendritici sunt adsorbantți adaptați care sunt capabili să îndepărteze atât substanțe organice cât și metale grele. Sorbția de metale grele și compuși organici se poate baza pe complexare, interacțiuni electrostatice, efect hidrofob, și legături de

hidrogen [7]. Diallo și colaboratorii au raportat un sistem promițător pe baza de dendrimeri conceput pentru recuperarea ionilor metalici de  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții apoase [8].

#### iv. Nanomateriale metalice

De-a lungul cercetărilor efectuate, nanomateriale metalice au arătat un mare potențial de adsorbție a unor metale grele cum ar fi arsenic, plumb, mercur, cupru, cadmiu, crom, nichel, etc. [9]. Unele dintre cele mai promițătoare rezultate au fost obținute în cazul îndepărtării arsenicului din soluții apoase, în special  $\text{As}^{5+}$ . Mai multe nanomaterialele metalice, inclusiv fierul cu valența zero la scară nanometrică și  $\text{TiO}_2$  au prezentat o capacitate de adsorbție a arsenicului superioară carbonului activat [10-11].

#### v. Nanoparticule magnetice

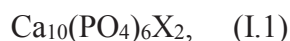
Nanoparticulele magnetice de oxid de fier (magnetita sau maghemita) sunt considerate a fi bune adsorbante datorita suprafeței specifice mari ceea ce le conferă o ridicată capacitate de adsorbție a diferiților poluanți. Mai mult, acestea materiale pot fi produse în cantități mari și la costuri scăzute. Pe de altă parte, nanoparticulele de oxid de fier pot fi regenerate și refolosite. Pe de altă parte aplicarea unui câmp electromagnetic poate permite separarea apei de nanoparticulele cu ioni metalici adsorbiți [12]. S-a dovedit ca utilizarea acestui tip de materiale în depoluarea solurilor și apelor contaminate se poate face la costuri foarte mici.

#### vi. Apatitele

În prezent termenul de apatita este un nume general care definește un grup mai mare de materiale fosfatice cu proprietăți chimice diferite, dar cu o structură cristalină asemănătoare. Numele de apatita a fost dat de pentru prima dată de către geologul german Abraham Gottlob Werner în anul 1786 primelor materiale în a căror compoziție au fost identificați fosfații de calciu. Apatitele în a căror compoziție a fost identificat fluorul au fost numite de către specialistul în mineralogie, Karl Friedrich August Rammelsberg, fluoroapatite.

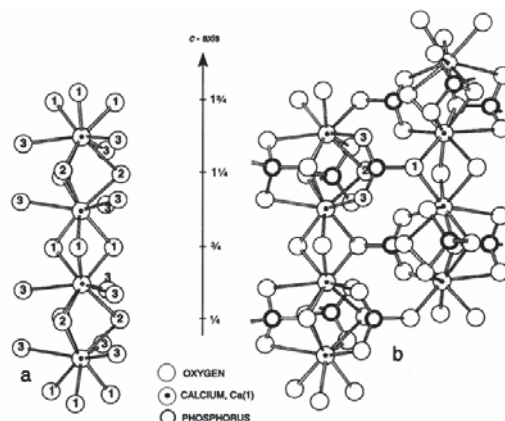
Naray-Szabo [13] și Mehmel [14] au publicat aproape în același timp structura cristalină a apatitei. Pentru apatita ei au raportat o structură cristalină cu simetrie hexagonală făcând parte din grupul spațial  $P6_3/m$  și având parametrii de rețea  $a = 9.37 \text{ \AA}$  și  $c = 6.88 \text{ \AA}$ . În Figura I.1. este prezentată structura apatitei după cum a fost prezentată de J.C. Elliott în Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates [15].

Formula generală a apatitelor este :



unde X este de obicei F (fluoroapatita), OH (hidroxiapatita) sau Cl (cloroapatita). Matricea apatitică este foarte permisivă substituțiilor, ceea ce face posibilă substituirea lui X cu  $\frac{1}{2}\text{CO}_3$  sau  $\frac{1}{2}\text{O}$ . Deasemenea, Ca poate fi substituit de către Sr, Ba, Pb, Na, sau goliuri. Grupările  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  sau  $\text{CO}_3$  pot de asemenea, substitui gruparea

PO<sub>4</sub>, din structura hidroxiapatitei [15]. Tipuri de apatite și caracteristicile lor sunt prezentate în Tabelul I.1.



**Figura I.1:** Structura apatita ([http://www.icdd.com/resources/axa/vol45/v45\\_28.pdf](http://www.icdd.com/resources/axa/vol45/v45_28.pdf)) [16].

**Tabel I.1.:** Tipuri de apatite și caracteristicile lor

	Hidroxiapatita	Fluoroapatita	Cloroapatita
Formula	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
Densitate	3.153	3.201	3.185
Simetrie	Hexagonal	Hexagonal	hexagonal
Clasa	6/m	6/m	6/m
Grup spațial	P6 <sub>3</sub> /m	P6 <sub>3</sub> /m	P6 <sub>3</sub> /m
Parametri de rețea	a=9.424	a=9.367	a=9.628
	c=6.879	c=6.884	c=6.764
Referința	17	18	19

Deși cunoscute pentru numeroasele aplicații în domeniul biomedical, apatitele posedă o afinitate puternică pentru sorbția de metale grele. În prezent, numeroase studii se axează pe dezvoltarea de apatite cu structură mezoporoasă și suprafața specific mare care le conferă o mare capacitate de adsorbție a metalelor grele din ape și soluri contaminate. Apatitele ce posedă aceste proprietăți specifice ar putea fi utilizate pentru multiple aplicații de mediu.

Studiile existente în literatura care implică proprietățile de adsorbție ale apatitelor poroase și slab cristalizate sunt foarte rare. Interacțiunea apatitelor atât cu metale cât și cu radionuclizi este un subiect de studiu în continuă dezvoltare. Mecanismele de adsorbție prezentate în urma diferitelor cercetări de laborator variază în funcție de cationul adsorbit. Suzuki și colaboratori, [20], în studiile privind mecanismul de adsorbție a unor ioni cum ar fi Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, etc. au explicat adsorbția acestora de către apatite ca fiind rezultatul unui schimb de ioni. Middelburg și Comans [21] în studiile lor privind folosirea hidroxiapatitei pentru sorbția Cd<sup>2+</sup> au descris modelul de transport al metalelor grele în hidroxiapatita prin reacții de sorbție și procese fizice de transport. Imobilizarea plumbului din soluții apoase cu ajutorul hidroxiapatitei a fost descrisă de Xu și Schwartz [22], ca fiind

realizabilă ca urmare a mecanismelor de dizolvare/precipitare ce au loc în timpul procesului de adsorbție.

Datorită porozității ridicate și a afinității față de ioni ai metalelor grele apatitele și materialele pe baza de fosfat de calciu sunt considerate unele dintre cele mai promițătoare materiale în vederea obținerii de tehnologii eficiente pentru remedierea mediului înconjurător.

Poluarea apelor naturale de suprafața și subterane este o problemă majoră de mediu în lumea modernă. Poluarea poate fi cauzată de metale grele, precum și de produse chimice organice (hidrocarburi halogenate, benzen, toluen, etc) și alte specii anorganice (nitrați, fosfați, etc).

Metalele grele sunt un grup de elemente din tabelul periodic care se află între cupru și bismut. Chiar dacă sunt necesare pentru viață, «urme» ale unor metale grele, inclusiv fier, cobalt, cupru, mangan, molibden, vanadiu, stronțiu și zinc, în concentrații mai mari pot fi dăunătoare pentru organisme și pot provoca afecțiuni grave și chiar moarte. Principalele surse de metale grele din organism sunt aerul, hrana și apa potabilă. Deoarece intoxicațiile cu metale grele datorate lanțului alimentar sunt strâns legate de contaminarea apelor naturale și solurilor, remedierea eficientă a acestora este esențială pentru sănătate. Intoxicarea cu metale grele afectează sistemul nervos, sistemul gastrointestinal, sistemul hematopoietic cat și sistemele renal și cardiovascular. Sistemul afectat și severitatea afecțiunilor variază în funcție de metalul ingerat, vârsta individului și nivelul toxicității.

Metalele ca, plumb, cupru și arsenic sunt considerate de către Agenția de Protecție a Mediului printre cele mai periculoase și se află pe lista poluanților cu prioritate. Datorită faptului că nu sunt biodegradabile acestea persistă în mediul înconjurător dacă nu sunt luate măsuri pentru a fi îndepărtate. Deoarece aceste metale prezintă riscuri grave la adresa mediului înconjurător și pot provoca daune majore ecosistemelor, metode și tehnici de îndepărtare din ape și soluri contaminate sunt în continuă dezvoltare.

## vii. Plumbul

Plumbul este un element cunoscut și folosit încă de la începuturile civilizației și face parte după cum se știe din grupa metalelor grele, în civilizațiile antice era folosit la fabricarea ustensilelor de bucătărie, a obiectelor decorative și a diverselor ustensile utilizate în gospodărie. Plumbul este un metal greu, de culoare gri-argintie cu densitatea foarte mare. Atomul de plumb prezintă o structură cristalină cubică. Acest element are o densitate mare (densitate =  $11,34 \text{ g/cm}^3$  și un punct de topire scăzut (p.t. =  $327,46^\circ \text{ C}$ ) ceea ce face posibilă turnarea acestuia în diverse forme. Datorită densității ridicate, plumbul este utilizat în protecția împotriva radiațiilor ionizante.

Cu toate că plumbul metalic este foarte rar întâlnit în natura, acesta este foarte des întâlnit sub formă de minereuri. Cele mai răspândite minerale din natură care conțin plumb sunt galena și sulfura de plumb. Plumbul este folosit în aplicații în care punctul său jos de topire, flexibilitatea și densitatea sa mare reprezintă un avantaj. Astfel, plumbul este folosit pentru fabricarea de acumulatori auto, conducte, țevi, diverse aliaje, etc. De asemenea datorită rezistenței la coroziune și densității sale mari, plumbul este folosit în menținerea echilibrului ambarcațiunilor. Posibilele efecte toxice ale plumbului asupra organismelor vii au fost intens studiate de-a lungul timpului. Spre deosebire de alte metale, plumbul nu posedă nici un rol fiziologic pentru organisme și de aceea este

considerat toxic indiferent de cantitatea acestuia, lucru care face ca acesta să fie considerat unul dintre cele mai toxice elemente. Deși este doar o teorie, acesta este considerat a fi responsabil pentru declinul Imperiului Roman datorită folosirii la scară largă a vaselor din plumb și datorită utilizării acetatului de plumb pentru îndulcirea vinului. De-a lungul timpului, a devenit tot mai clar că expunerea la plumb pentru o perioadă lungă de timp poate provoca multe probleme de sănătate, afectând sistemele: reproducător, nervos, gastro-intestinal, imunitar, renal, cardiovascular, scheletic, muscular și hematopoietic. În plus, acesta afectează procesul de dezvoltare. Recent, Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului (IARC) a inclus plumbul împreună cu compușii săi anorganici (IACR 2006) în lista de posibili carcinogeni la om (IARC, 1987) [23].

Contaminarea apelor cu plumb reprezintă o problema majoră, deoarece aceasta este una dintre modalitățile de bioacumulare a plumbului în lanțul alimentar [24]. Concentrația de plumb admisă în ape este limitată prin Directiva Comunității Europene asupra Calității Apelor Potabile 80/778/EEC, concentrația maximă admisă (CMA) fiind stabilită la 50  $\mu\text{g Pb/l}$  în ape curgătoare și în apele potabile care trec prin conducte din plumb.

#### viii. Cuprul

Cuprul este un metal tranzițional care se găsește în sol, plante, animale, roci și râuri. Acest element a fost printre primele metale extrase și utilizate de oameni, având astfel o contribuție majoră la dezvoltarea societății încă din cele mai vechi timpuri. Cuprul metalic este maleabil și ductil fiind considerat un bun conductor termic și electric. Datorită acestor proprietăți, acesta este utilizat la confecționarea cablurilor electrice, a țevilor, materialelor de construcții, a ustensilelor casnice, monedelor, etc. Mai mult decât atât, cuprul este folosit în producția de fire pentru întreaga industrie electrică, înfășurări, armături, conducte de apă, pigmenți, utilaje chimice, fiind astfel unul dintre metalele cele mai utilizate și des întâlnite în viața de zi cu zi.

Rolul cuprului ca și element esențial în organismele vii a fost recunoscut abia în anul 1928 în urma cercetărilor in vivo care au arătat că pentru sinteza hemoglobinei [25] șoarecii sănătoși au nevoie atât de cupru cât și de fier. La nivelul organismelor animale, cuprul activează o serie de enzime [26]. Existența unei concentrații prea mari de cupru în apă poate să distrugă viața marină. Concentrațiile mai mari de cupru cauzează la pești și la alte animale marine afecțiuni la nivelul diverselor organe cum sunt branhiile, ficatul, rinichii ca și la nivelul sistemului nervos [27]. În prezent, principalele surse de contaminare ale apei cu ioni de cupru se datorează exploatărilor miniere, acoperirilor metalice, deșeurilor menajere și industriale.

Nivelul maxim de contaminare (MCL) este de 1,9  $\text{mg L}^{-1}$  în conformitate cu US Public Health Service (USPHS), dar contaminarea este de obicei în jurul valorii de 20  $\mu\text{g/L}$  [28].

Legislația românească [29] prevede ca limită maximă admisă pentru conținutul de cupru total din sol o valoare de 20  $\text{mg/kg}$  în timp ce limita de alertă pentru solurile agricole este 100  $\text{mg/kg}$  și 250  $\text{mg/kg}$  în cazul solurilor din zonele industrializate. Studii efectuate pe eșantioane de soluri din mai mult de 25 de țări au indicat faptul că nivelul conținutului total de cupru variază între 2 și 300  $\text{mg/kg}$ , cu o medie de 26  $\text{mg/kg}$  [30].



În trecut alchimiștii utilizau arsenicul pentru a albi metalelor colorate cum ar fi fierul și cuprul. Arsenicul se găsește din abundenta în scoarța terestră, gășind-se în cantități mari în roci, soluri și ape naturale, iar în cantități mai mici în toate organismele vii. Deși este larg răspândit, prezența ionilor de arsenic din rezervele de apă, chiar și în concentrații foarte scăzute, reprezintă o amenințare gravă la adresa sănătății umane [31]. Unul dintre riscurile majore ale expunerii la arsenic constă în declanșarea cancerului. Ingerarea acestui element chiar și în cantități nesemnificative poate, de asemenea, să conducă la boli cardiovasculare, diabet, anemie. Pe de altă parte poate provoca afecțiuni neurologice grave, afecțiuni ale sistemului reproducător, gastrointestinal cât și la nivelul sistemului nervos [32].

Stările de oxidare în care poate fi găsit în natură sunt -3, 0, + 3, + 5. Starea de oxidare -3 este cea mai toxică în timp ce starea de oxidare +5 este cea mai puțin toxică. În pânza freatică arsenicul se găsește doar în stările de oxidare 3+ și 5+.

Arsenicul a fost recunoscut drept un contaminant major al apei potabile în Bengalul de West și Bangladesh în anii 1990, la aproximativ 20 de ani de la construirea fântânilor tubulare ce au oferit populației accesul la apa freatică. S-a estimat că în Bangladesh peste 50 de milioane de oameni consumă apa freatică contaminată cu arsenic [33]. Otrăvirea cronică cu arsenic poate cauza simptome grave, cum ar fi leziuni ale pielii, hipercheratoza, melanoza, cancer cutanat și cancer al altor organe. După recunoașterea apariției primelor cazuri de intoxicare cu arsenic în populația din Bengalul de West și Bangladesh, cazuri similare au fost identificate în întreaga lume. În studiile sale privind tehnologiile de îndepărtare a arsenicului din medii contaminate, Krzysztof P. Kowalski [33] afirmă că în prezent la nivel mondial există mai mult de 100 de milioane de persoane expuse la apa potabilă contaminată cu arsenic.

Ca urmare a contaminării cu arsenic a apelor continentale și oceanice, s-au realizat foarte multe cercetări care au permis Organizației Mondiale a Sănătății să stabilească nivelul de arsenic acceptat în apa potabilă la 10  $\mu\text{g/L}$  [34].

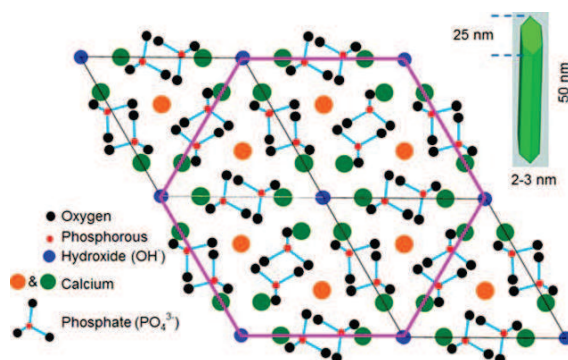
Consumul de apă potabilă contaminată cu arsenic cauzează probleme grave de sănătate, cum ar fi cancerul. În zonele afectate sunt necesare soluții pe termen lung pentru a oferi populației o sursă de apă potabilă necontaminată. Cu toate acestea, în viitorul apropiat nu se întrevide o ameliorare a nivelului de contaminare a surselor de apă potabilă. În acest context, dezvoltarea unor noi materiale care să permită înlăturarea arsenicului din pânza freatică reprezintă un domeniu major de interes la nivel mondial.

## 1.1. Materiale pe baza de fosfat de calciu cu aplicații de mediu

Materialele pe baza de fosfați de calciu sunt utilizate în diverse domenii medicale și farmaceutice de mai bine de 20 de ani ca urmare a biocompatibilității și asemănării lor cu compușii minerali din scheletul uman. Din familia fosfaților de calciu [35] fac parte apatitele; fosfații tricalcici; fosfații calcici bifazici și cimenturile de fosfați calcici. Dintre acestea, apatitele sunt cele mai intens studiate și utilizate materiale. Acestea sunt un grup de minerale fosfatice cu concentrații ridicate de ioni  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  și  $\text{Cl}^-$ . Ca urmare a afinității puternice pentru ionii metalelor grele, în ultimii ani, s-a acordat o atenție deosebită studiilor privind utilizarea matricilor apatitice pentru remedierea solului și apelor contaminate.

### I.1.1. Hidroxiapatita

Hidroxiapatita, (HAp), cu formula generala  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  face parte din grupul apatitelor și este cea mai cunoscuta bioceramică din familia fosfaților de calciu. Din punct de vedere al compoziției și structurii chimice aceasta bioceramică este asemănătoare componentei minerale ce se găsește în țesutul uman dur (oase și dinți) [36-37]. Ca urmare a acestor proprietăți, hidroxiapatita a fost utilizată în ultimele decenii pentru diferite aplicații medicale cum ar fi implanturi ortopedice și dentare sau regenerarea și înlocuirea țesuturilor osoase.



**Figura I.2:** Structura cristalografică a HAP  
(<http://www.iupui.edu/~bbml/boneintro.shtml>) [39].

Hidroxiapatita are o structură cristalină cu simetrie hexagonală, face parte din grupul spațial P63/m și are parametrii de rețea = 9.418 Å și c = 6.881 Å (Figura I-2). Procentul de calciu și fosfor din structura hidroxiapatitei este de 39.84 % și 18.52 %, respectiv. Raportul atomic Ca/P raportat în literatura este de 1.67 [38] pentru hidroxiapatita stoechiometrică.

În structura hidroxiapatitei, calciu se afla sub forma de  $\text{Ca}^+$  și  $\text{Ca}^{2+}$ . Structura apatitica este alcătuită dintr-un schelet hexagonal format din grupări fosfat  $\text{PO}_4^{3-}$  care creează două tunele libere. Primul tip de tunele este ocupat de ioni de  $\text{Ca}^+$  iar cel de-al doilea tip este delimitat de atomii de oxigen și ionii de  $\text{Ca}^{2+}$ , fiind ocupat de grupări  $\text{OH}^-$ . Studii realizate în diverse laboratoare [40-42] au arătat că existența acestor tunele îi conferă hidroxiapatitei capacitatea de a accepta substituiri ionice. Mai mult decât atât, două dintre proprietățile cele mai interesante ale hidroxiapatitei pentru aplicații de mediu sunt capacitatea de adsorbție a materialelor organice complexe și posibilitatea de a facilita schimbul de ioni ai metalelor grele [43-44]. Aparținând familiei apatitelor, hidroxiapatita este considerată un material ideal pentru eliminarea contaminanților din soluții apoase pe termen lung, din cauza capacității sale mare de adsorbție pentru metale grele, solubilității mici în apă, disponibilității, stabilității ridicate în ceea ce privește oxidarea și costurilor de obținere relativ reduse [45].

A. Krestou și colaboratorii [45] și R.R Sheba [42] în studiile raportate au arătat că HAp are o capacitate mare de sorbtie pentru actinide și metale bivalente. Minh și colaboratorii [46] în studii privind adsorbția ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din soluții apoase cu ajutorul HAp au arătat că hidroxiapatita obținută la o temperatură de 80° C și la presiune atmosferică normală, având ca precursori carbonat de calciu și acid ortofosforic prezintă o eficiență ridicată în îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase. Zhou și colaboratorii [47] au raportat sinteza hidroxiapatitei la scara nanometrică pentru a fi



utilizata pentru adsorbția ionilor de cupru din soluții apoase. Rezultatele raportate de Smiciklas și colaboratori [48] vin să confirme capacitate mare de adsorbție a hidroxiapatitei în cazul ionilor  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Pb}^{2+}$ .

Cu toate ca hidroxiapatita are un potențial ridicat în ceea ce privește capacitatea sa de adsorbție a diverșilor ioni ai metalelor grele din soluții apoase, prin modificarea unor parametri cum ar fi pH-ul soluției, forța ionică, temperatura, starea de suprafață, se poate crește suprafața specifică și porozitatea conducând astfel la o eficientizare a capacității sale de adsorbție. În acest context doparea HAp cu ioni de siliciu poate conduce la realizarea unui nou material cu porozitate și suprafața specifică mare a cărui eficiența în îndepărtarea ionilor metalelor grele din apele și solurile contaminate este extrem de ridicată.

Studii privind

porozității și a suprafeței specifice a hidroxiapatitei prin înglobarea acesteia într-o matrice de siliciu au condus la rezultate încurajatoare privind creșterea adsorbției ionilor metalelor grele din apele contaminate [49-51]. Astfel, capacitatea de adsorbție a ionilor metalelor grele din apele contaminate cu ajutorul HAp ar putea crește prin acoperirea particulelor de hidroxiapatita la scara nanometrică cu TEOS (tetraetilortosilicat) și/sau MTEOS (metiltrimetoxisilanul).

Tetraetilortosilicatul (TEOS), este un compus având formula chimică,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , în timp ce metiltrimetoxisilanul (MTEOS) este un compus organosilicat având formula chimică  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  [52-55]. Acești compuși pot fi utilizați ca agenți de reticulare în polimeri pe baza de silicon sau ca precursori ai dioxidului de siliciu în industria materialelor semiconductoare [52].

## 1.2. Materiale pe baza de oxizi de fier cu aplicații de mediu

Materialele magnetice la scara nanometrică prezintă proprietăți specifice ca urmare a creșterii raportului suprafață/volum. Aceste materiale magnetice prezintă un interes deosebit atât din punct de vedere teoretic cât și experimental. În ultimii ani, un interes deosebit a fost acordat studiilor privind utilizarea materialelor magnetice la scara nanometrică în aplicații biologice și medicale cât și în procese și tehnologii de remediere a mediului [53]. Întrucât dimensiunea particulelor poate varia de la câțiva nanometri la câțiva micrometri, acestea pot fi compatibile cu entități biologice care pot acoperi intervalul de la proteine la celule și bacterii.

Proiectarea și sinteza de nanostructurare magnetice cu dimensiune controlată și dispersie uniformă este un subiect important al cercetărilor efectuate în prezent în domeniul materialelor [54].

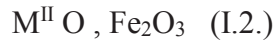
Oxizii de fier, care sunt cunoscuți de milenii prezintă un interes deosebit din punct de vedere tehnologic [55-56] cât și din punct de vedere al cercetării fundamentale. La scara nanometrică particulele de oxid de fier prezintă proprietăți fizico-chimice și magnetice deosebite. Interesul față de aceste materiale a crescut în ultimii ani ca urmare a posibilităților aplicații în domeniul farmaceutic și medical. Printre aplicațiile din domeniul medical în care oxizii de fier ar putea fi utilizați se numără: imagistică medicală MRI [57], hipertermia, transportul de medicamente [58], separarea magnetică în microbiologie, senzori [59].

Pentru creșterea domeniului de aplicabilitate s-au realizat studii numeroase axate pe metoda de sinteza pentru a conduce la obținerea de particule magnetice la scara

nanometrică cu forme diferite și dimensiuni controlabile compatibile diverselor aplicații [60].

Oxizi de fier fac parte din familia feritelor spinelice. Acestea sunt materiale magnetice care pot fi izolatoare, conductoare sau semiconductoare.

Formula generală pentru ferite spinelice este:



sau



unde  $M^{II}$  este un metal bivalent.

Plecând de la formula generală a feritei pot fi făcute numeroase substituții, fie înlocuind parțial sau în totalitate  $Fe^{3+}$  printr-un alt ion trivalent fie alegând alte substituții mai complexe. În toți acești compuși trebuie să avem același raport între numărul de cationi și numărul atomilor de oxigen care este egal cu 3/4. Putem, de asemenea, înlocui oxigenul cu un alt metaloid cum ar fi sulfatul, siliciul sau telurul. De fapt, caracteristica comună a tuturor compușilor din familia feritelor este structura lor cristalină care este cea dată de spinelul  $MgAl_2O_4$ .

Feritele cu structura de spinel au formula generală  $MeFe_2O_4$ , unde Me poate fi reprezentat de elemente precum  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ .

Celula unitate a acestui tip de ferita este un cub format din opt molecule de  $MeOFe_2O_3$  și care constă din 32 de anioni  $O^{2-}$ , printre care există 64 de locuri tetraedrice (A) și 32 de locuri octaedrice (B) parțial ocupate de cationi de  $Fe^{3+}$  și  $Me^{2+}$ . În funcție de ionii care se afla în locurile A sau B și ordinea în care acestea sunt ocupate, se face o distincție între ferite cu spinel normal (ferite cu spinel nemagnetic : ionii de  $Fe^{3+}$  ocupă locurile B, iar ionii  $Me^{2+}$  locurile A) și ferite cu spinel invers (ferite cu spinel ferimagnetic: ionii  $Me^{2+}$  ocupă locurile B, iar ionii  $Fe^{3+}$  sunt distribuiți în mod egal între locurile A și restul locurilor B).

Parametrul de rețea pentru magnetita și maghemita sub forma de material masiv este 8,40 Å și 8,35 Å, respectiv. La scara nanometrică este nevoie de prelucrări Rietveld pentru a calcula exact parametrul de rețea care ne permite identificarea corectă a magnetitei, respectiv maghemitei întrucât maximele de difracție sunt largi ca urmare a dimensiunii nanometrice [61].

Dezvoltarea de noi materiale pe baza de oxizi de fier la scara nanometrică poate avea implicații importante în remedierea solurilor și apelor contaminate din întreaga lume.

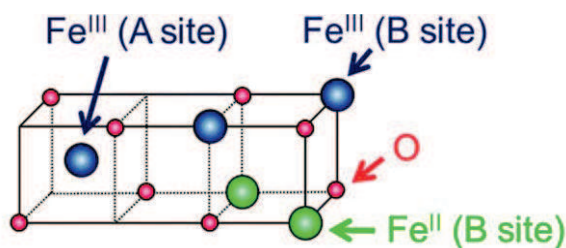
Studii recente realizate în scopul îndepărtării metalelor grele din apele și solurile contaminate s-au axat pe utilizarea materialelor magnetice la scara nanometrică pe baza de magnetita, maghemita și fier zero.

Materiale ca fier, mangan, zirconiu, cărbune activ [62] și oxizi metalici la scara nanometrică au fost investigate pe scara largă pentru a fi utilizate în diverse aplicații pentru depoluarea mediului.

În comparație cu alți adsorbânți, materialele pe bază de oxid de fier s-au dovedit a fi foarte eficiente în îndepărtarea unor metale cum ar fi arsenic și cupru. Studii efectuate de Mayo și colaboratorii [63], asupra eficienței magnetitei în îndepărtarea arsenicului din soluție au arătat că este puternic influențată de dimensiunea cristalitelor de magnetita.

### I.2.1. Magnetita ( $Fe_3O_4$ )

Magnetita este un mineral ce conține atât ioni  $Fe^{2+}$  cât și ioni  $Fe^{3+}$ . În Egipt magnetita a fost cunoscută încă din epoca fierului (anul 4000 î.Hr.), perioada în care au fost realizate primele obiecte din fier meteoritic (metal compus din fier și nichel). Este binecunoscut faptul că magnetita este un spinel cu structura chimică inversă. Atomii de oxigen formează o rețea cubică cu fețe centrate (cfc) ușor distorsionată (Figura I.3). Celula elementară cuprinde 8 molecule de  $XY_2O_4$ , unde, X și Y sunt cationi metalici diferiți sau identici. Atomii de oxigen, în număr de 32, formează o structură compactă.



**Figura I.3:** Structura  $Fe_3O_4$  [64].

Între acești atomi de oxigen se află două tipuri de interstiții: tetraedrice (de tip A) și octaedrice (de tip B). Interstițiile octaedrice sunt ocupate doar în unul din opt octanți, cei patru cationi octaedrici fiind așezați în poziții similare ionilor de oxigen. Celula elementară a oricărui spinel cuprinde 64 interstiții tetraedrice. Numărul interstițiilor octaedrice din celula elementară a spinelului este egal cu 32, reprezentând jumătate din numărul interstițiilor tetraedrice [64-65].

În cazul magnetitei, parametrul de rețea pentru materialul masiv este egal cu 8.4 Å. Parametrul de rețea pentru magnetita la scara nanometrică scade la 8.35 Å.

Ca urmare a proprietăților optice [66], a unei mari magnetizări de saturație și a susceptibilității magnetice ridicate [67], magnetita are numeroase aplicații în industrie (vopseluri, cataliză, înregistrări magnetice, etc.), medicina, farmacie, putând fi utilizată și în remedierea mediului (depoluarea apelor continentale și oceanice, decontaminarea solurilor, etc.).

**TABEL I.2.:** Parametri și proprietăți ale magnetitei ( $Fe_3O_4$ )

Parametru/Proprietate	Valoare
Formula	$Fe_3O_4$
Culoare	Negru
Punct de fierbere	2623 °C
Punct de topire	<1583 °C
Conductivitate	$10^2$ - $10^3$ Ω/m
Structura	Spinel invers
Temperatura curie (dimensiuni nanometrice)	738 K
Parametru de rețea (dimensiuni nanometrice)	8.40 Å
Proprietăți magnetice (dimensiuni nanometrice)	superparamagnetism
Solubilitate	K=12.02
Suprafața specifică particule de 50 nm	100 m <sup>2</sup> /g

Pentru prevenirea oxidării și a aglomerării particulelor la scara nanometrică, acestea sunt acoperite cu un surfactant [68] sau un polimer (dextran, dextrin, sucroza, etc) [69].

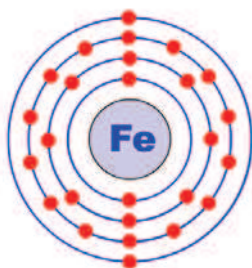
În urma ficționalizării, nanoparticulele de magnetită păstrează atât proprietățile oxidului de fier cât și proprietățile materialelor organice sau anorganice implicate în procesul de ficționalizare. Utilizarea noilor materiale rezultate în urma ficționalizării magnetitei în diferite domenii este datorată stabilității biochimice cat și biocompatibilității.

Ca urmare a proprietăților deosebite pe care le prezintă la scara nanometrică, particulele de magnetita au fost pe larg studiate pentru a fi utilizate în diverse domenii cum ar fi: industrie, farmacie, medicina, etc. În acord cu studiile recente prezentate în literatura de specialitate [70-72], nanoparticulele de magnetită au fost utilizate pentru eliminarea arsenicului din apă. Mai mult decât atât, studiile actuale sunt axate pe dezvoltarea de particule pe baza de magnetita cu scopul de a fi utilizate în aplicații de remediere a mediului. Studiile realizate au ca scop dezvoltarea unor tehnologii ce ar putea fi folosite pentru depoluarea apelor și solurilor contaminate.

#### 1.2.2. Fier zero valent ( $\text{Fe}^0$ )

Fierul, este un element chimic metalic aflat în prima grupă a metalelor tranzitionale în tabelul periodic având simbolul Fe și numărul atomic 26. Este cel mai întâlnit element chimic de pe planeta și reprezintă al patrulea element ca și abundență din componenta scoarței terestre.

Primul tip de fier cunoscut și utilizat de oameni încă din antichitate provenea din meteoriți. Dovezi ale utilizării acestuia pentru fabricarea vârfurilor de sulită și a obiectelor decorative s-au descoperit în Egipt și Mesopotamia datând din jurul anului 4000 î.H [73]. Deși sub forma de minereu pe parcursul istoriei, fierul a jucat un rol important în dezvoltarea la nivel industrial și social al omenirii. Fierul se găsește în toate organismele vii, fiind componenta hemoglobinei responsabilă de transportul și distribuția oxigenului în organism (Figura I.4).



**Figura.I.4:** Structura chimică a atomului de fier.

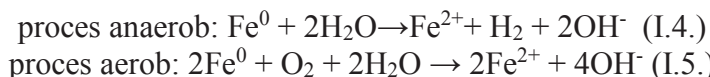
Buna funcționare a sistemului imunitar este, de asemenea, dependentă de fier [74]. Cu toate acestea, fierul în cantități excesive este toxic pentru oameni, deoarece reacționează cu peroxizii din corp, producând radicali liberi [75].

Fierul în forma sa pură este foarte reactiv și se oxidează imediat în condiții atmosferice.

Fierul zero-valent ( $\text{Fe}^0$ ) este un donor de electroni indiferent de dimensiunea particulelor. Oxidarea compușilor pe baza de fier este ușor de observat

Ustensile și obiecte de artă ce au la baza fier oxidează în timp. Acest proces a fost observat timp de milenii și este cunoscut popular sub numele de ruginire.

Procesul de oxidare al fierului este redat în ecuațiile de mai jos:



Deși fenomenul de oxidare a fierului zero valent este cunoscut de multa vreme [76], dezvoltarea de tehnici pentru remedierea mediului înconjurător a fost luată în considerare în ultimele decenii după ce Gillham și colaboratorii [77] au observat accidental că solvenți de hidrocarburi clorurate devin instabili în soluții apoase în prezența fierului. Întrucât fierul este un metal foarte care este foarte răspândit, ieftin și cu o toxicitate scăzută asupra mediului înconjurător și a organismelor vii, descoperirea făcută de Gillham și colaboratorii a condus la numeroase studii privind posibilitatea aplicării fierului în dezvoltarea unor tehnologii de remediere a apelor subterane contaminate.

Studii anterioare au arătat ca utilizarea  $\text{Fe}^0$  este una dintre tehnologiile cele mai promițătoare pentru îndepărtarea de hidrocarburi clorurate mobile și anioni anorganici din ape subterane. De asemenea  $\text{Fe}^0$  poate fi utilizat în degradarea sau imobilizarea unei game largi de contaminanți de la substanțe chimice organice până la metale grele. Mai mult decât atât,  $\text{Fe}^0$  ar putea fi utilizat în declorurare de solvenți clorurați din apele subterane contaminate [78-79], reducerea nitratului din  $\text{N}_2$  gazos [80], imobilizarea a numeroși cationi și anioni anorganici [81], cat și reducerea a numeroase elemente metalice cum ar fi crom, arsenat, plumb, uraniu radioactiv, etc. [82].

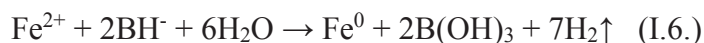
Pe de alta parte s-a dovedit ca fierul zero valent poate fi utilizat sub forma de bariera reactiva permeabila (PRBS) pentru remedierea contaminanților din apele subterane [83]. Recent, atenția cercetătorilor s-a îndreptat către obținerea de particule de  $\text{Fe}^0$  la scara nanometrică ( $n\text{Fe}^0$ ) [84] întrucât prin scăderea dimensiunii raportul suprafața volum crește iar livrarea către zonele contaminate se face mult mai ușor ca urmare a dimensiunii foarte mici. Eficiența  $\text{Fe}^0$  in decontaminarea solurilor și apelor poluate crește odată cu suprafața specifică și reactivitatea particulelor de  $\text{Fe}^0$ .

In prezent, se spera ca utilizarea nanoparticulelor de fier zero valent ( $n\text{Fe}^0$ ) ar putea Conduce la fabricarea unor noi materiale implicate in dezvoltarea de noi tehnologii cu un grad mare de eficiența i remedierea apelor și solurilor contaminate [85].

In ultimii ani s-a încercat a se dezvolta noi metode fizico-chimice non-toxice [86-88] pentru sinteza  $\text{Fe}^0$ , întrucât vechile metode folosite in anii 1940-1950 [86] pentru obținerea particulelor de fier zero la scara nanometrică erau foarte toxice deoarece aveau loc in prezenta mercurului [87]. Dimensiunea, forma, gradul de agregare și stabilitatea nanoparticulelor de fier zero valent obținute, diferă in funcție de metoda de sinteză aleasa. Obținerea  $\text{Fe}^0$  prin reducerea fierului din oxizi de fier [89] sau prin precipitarea din clorura ferica utilizând borohidrua de sodiu [90] sunt cele mai utilizate metode. Cu toate acestea indiferent de metoda de obținere aleasa  $\text{Fe}^0$  este instabil și tinde să formeze amestecuri de oxizi / hidroxizi cum ar fi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $\text{FeOOH}$  [91].

Obținerea  $\text{Fe}^0$  prin reducerea  $\text{Fe(II)}$  și  $\text{Fe(III)}$  cu ajutorul borohidruții de sodiu in mediu apos a fost raportata de Wang și Zhang, [92] și constă în adăugarea borohidruții de sodiu într-o soluție de  $\text{Fe(II)}$  sau  $\text{Fe(III)}$ .

Reacția care evidențiază acest mecanism este:



A Tiraferri și colaboratorii [93] au arătat că pentru a fi eficiente în remedierea zonelor contaminate nFe<sup>0</sup> ar trebui să fie, pe de o parte, stabile și mobile în mediul natural, iar pe de altă parte, aceste nanoparticule ar trebui să fie bine dispersate având o rată foarte scăzută de depunere în mediul apos.

Se știe că datorită naturii coloidale și a proprietăților magnetice specifice nFe<sup>0</sup> au o tendință puternică de agregare [94]. Ceea ce duce la o scădere a suprafeței specifice și a reactivității. Întrucât tendința de agregare este un obstacol major în utilizarea fierului zero la scara nanometrică pentru alocații de mediu [95] se încearcă dezvoltarea unor noi metode de obținere care să controleze stabilitatea și starea de agregare a acestor nanoparticule.

În concluzie, putem spune că sunt necesare noi studii care să conducă la dezvoltarea unor noi tehnici de obținere eficiente în stabilizarea și controlul nanoparticulelor de fier cu valența zero.

## Bibliografie

1. G.Z. Kyzas, K.A. Matis (2015) Nanoadsorbents for pollutants removal: A review, *Journal of Molecular Liquids* **203**, 159–168.
2. X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research* **47**(3), 931–946.
3. D. Vlassopoulos, S.A. Wood (1990) Gold speciation in natural waters: I. Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54** 3-12.
4. W. Jinxin, L. Rongjin, Y. Guo (2006) Removal of methyl chloroform in a coastal salt marsh of eastern China, *Chemosphere* **65**, 1371-1380.
5. D. Koeppenkastrop, E.H. De Carlo (1993) Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environmental Science & Technology* **27**, 1796–1802.
6. S.P. Singha, L. Q. Ma, W. G. Harrisb Heavy (2001) Metal Interactions with Phosphatic Clay, *Journal of Environmental Quality* **30**(6), 1961-1968.
7. R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung (2001) Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications to catalysis, *Accounts of Chemical Research* **34**, 181-190.
8. M.S. Diallo, S. Christie, P. Swaminathan, J.H. Johnson Jr, W.A. Goddard (2005) Dendrimer Enhanced Ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from Aqueous Solutions Using PAMAM Dendrimers with Ethylene Diamine Core and Terminal NH<sub>2</sub> Groups, *Environmental Science & Technology* **39**(5), 1366-1377.
9. N. Savage, M.S. Diallo (2005) Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges, *Journal of Nanoparticle Research* **7**(4), 331-342.
10. E. Deliyanni, D. Bakoyannakis, A. Zouboulis, E. Peleka (2003) Removal of arsenic and cadmium by akaganéite fixed-beds, *Separation Science and Technology* **38**, 3967-3981.
11. J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J.Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin (2007) The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Science and Technology of Advanced Materials* **8**, 71-75.



12. X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li (2013) Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research* **47** 3 9 3 1 e3 9 4 6.
13. S. Náráy-Szabó (1930) The structure of apatite  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ , *St. Zeit. Krist.* **75**, 387-398.
14. M. Mehmel (1930) Uber die Struktur des Apatits, *Zeit Krist* **75**, 323-331.
15. J.C. Elliott (1994) *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier: Amsterdam.
16. [http://www.icdd.com/resources/axa/vol45/v45\\_28.pdf](http://www.icdd.com/resources/axa/vol45/v45_28.pdf).
17. K. Sudarsanan, R.A. Young (1969) Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite, *Acta Crystallografica* **B25**, 1534-1543.
18. K. Sudarsanan, P.E. Mackie, R.A. Young (1972) Comparison of synthetic and mineral fluorapatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , in crystallographic detail, *Materials Research Bulletin* **7**(11), 1331-1337.
19. P.E. Mackie, J.C. Elliot, R.A. Young (1972) Monoclinic structure of synthetic  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , chlorapatite, *Acta Crystallografica* **B28**, 1840-1848.
20. T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa (1981) Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1**(77), 1059-1062.
21. J.J. Middelburg, R.N.J. Comans (1991) Sorption of cadmium on hydroxyapatite, *Chemical Geology* **90**, 45-53.
22. Y. Xu, F.W. Schwartz (1994) Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions, *Journal of Contaminant Hydrology* **15**, 187-206.
23. J. Garcia-Leston, J. Mendez, E. Pasaro, B. Laffon (2010) Genotoxic effects of lead: An updated review, *Environment International* **36**, 623-636.
24. H.Y. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, M.S. Peng (2008) Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite, *Journal of Environmental Management* **86**, 319-328.
25. V.M. Shorrocks, B.J. Alloway (1988) *Copper in plant, animal and human nutrition*, Copper Development Association Publication TN35.
26. D.L. Watts (1989) The nutritional relationships of copper, *Journal of Orthomolecular Medicine* **4**(2), 99-108.
27. F.E. Olaifa, A.K. Olaifa, T.E. Onwude (2004) Lethal and sub-lethal effects of copper to the african catfish (*clarias gariepinus*) juveniles, *African Journal of Biomedical Research* **7**, 65-70.
28. G.K. Pagenkopf (1978) *Introduction to natural water chemistry*, Environmental science and technology series New York.
29. Ordin nr. 756/1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului
30. A.M. Ure, M.L. Berrow, (1982) *Environmental Chemistry*, Royal Society of Chemistry, London **2**, 94-204.
31. M. Cowell, T. Kibbey, J. Zimmerman, K. Hayes (2000) Partitioning of Ethoxylated Nonionic Surfactants in Water/NAPL Systems: Effects of Surfactant and NAPL Properties, *Environmental Science & Technology* **34**(8), 1583-1588.
32. C.C. Mólgora, A.M. Domínguez, E.M. Avila, P. Drogui, G. Buelna (2013) Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes, *Separation and Purification Technology* **118**, 645-651.
33. K.P. Kowalski (2014) *Advanced Arsenic Removal Technologies Review*, Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water, Elsevier.

34. WHO, (2003) Arsenic in drinking-water, Background document for development of WHO, in: Guidelines for Drinking Water Quality, World Health Organization, Geneva, Swiss,
35. A. Nather (2005) Bone Grafts And Bone Substitutes, Basic Science And Clinical Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, **450**.
36. L.L Hench (1991) Bioceramics: From concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 1487-1510.
37. E.-S. Bogyá, R. Barabás, A. Csavdári, V. Dejeu, I. Baldea (2009) Hydroxyapatite modified with silica used for sorption of copper(II), *Chemical Papers* **63**(5), 568–573.
38. J.P. LeGeros, R.Z. LeGeros (2003) Calcium phosphate bioceramics: Past, present, future. *Key Engineering Materials* **240-242**, 3-10.
39. <http://www.iupui.edu/~bbml/boneintro.shtml>
40. R.A Young (1975) Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites, *Coll. Intern. CNRS, Paris* **230**, 21-39.
41. R.Z Legeros, M.H Taheri, G.B Quirolgico, J.P Legeros (1980) Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituents, *Proceedings of the International Congress on Phosphorous Compounds Boston*, 89-103.
42. R.R. Sheba, J. Colloid (2007) Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science* **310**, 18-26.
43. A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini (2008) Cadmium removal from single and multi-metal ( $\text{Cd}^+$   $\text{Pb}^+$   $\text{Zn}^+$   $\text{Cu}$ ) solutions by sorption on hydroxyapatite, *Journal of Colloid and Interface Science* **317**, 402–408.
44. R. Barabás, A. Pop, E.S. Bogyá, V. Dejeu (2007) Synthesis and properties of intelligent biomaterials. In 4th Edition of the National Symposium of Biomaterials, Biomaterials and Medical-Surgery Applications **18-20**, 1-12.
45. A. Krestou, A. Xenidis, D. Pnias (2004) Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite, *Miner. Eng.* **17**, 373–381.
46. D.P. Minh, N.D. Tran, A. Nzihou, P. Sharrock (2013) Hydroxyapatite gel for the improved removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* **232**, 128–138.
47. Y.J. Wang, J.H. Chen, Y.X. Cui, S.Q. Wang, D.M. Zhou (2009) Effects of low-molecularweight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* **162**, 1135–1140.
48. I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicević, D. Janačković, M. Mitrić (2008) Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials* **152**, 876-884.37.
49. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C.L. Popa, A. Costescu, M. Motelica-Heino, D. Predoi (2014) Porous Methyltrimethoxysilane Coated Nanoscale-Hydroxyapatite for Removing Lead Ions from Aqueous Solutions, *Journal of Nanomaterials* **2014**, Article ID 361061, 9 pages, doi:10.1155/2014/361061.
50. R.V. Ghita, S.L. Iconaru, C.L. Popa, A. Costescu, P. Le Coustumer, M. Motelica-Heino, C.S. Ciobanu (2014) Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions, *Journal of Nanomaterials* **2014**, Article ID 176426, 7 pages, doi:10.1155/2014/176426.
51. J. Liu, Q. Yang, X.S. Zhao, L. Zhang (2007) Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS, *Microporous and Mesoporous Materials* **106**, 62–67.



52. N.I Bulla, D.A.P Morimoto, (1998) Deposition of thick TEOS PECVD silicon oxide layers for integrated optical waveguide applications, *Thin Solid Films* **334**, 60. doi:10.1016/S0040-6090(98)01117-1.
53. Fvasconcellos (16:03, 7 May 2007 (UTC)) Tetraethyl orthosilicate 3D
54. C.J. Brinker (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 31-50.
55. [http://en.wikipedia.org/wiki/Methyltrimethoxysilane#mediaviewer/File:MTM\\_structure.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Methyltrimethoxysilane#mediaviewer/File:MTM_structure.png)
56. W.Wiltschko, U. Munro, R. Wiltschko, J.L. Kirschvink (2002) Magnetite-based magnetoreception in birds: the effect of a biasing field and a pulse on migratory behavior, *Journal of Experimental Biology* **205**, 3031-3037.
57. M.P. Pasternak, W.M. Xu, G.Kh. Rozenberg, R.D. Taylor, R.J. Jeanloz (2004) Pressure-induced coordination crossover in magnetite, a high pressure Mössbauer study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **65**, 1531–1535.
58. T.K. Jain, M.A. Morales, S.K. Sahoo, D.L. Leslie-Pelecky, V. Labhasetwar (2005) Iron Oxide Nanoparticles for Sustained Delivery of Anticancer Agents, *Molecular Pharmaceutics*, **2**(3), 194–205.
59. Y. Qiang, J. Antony, M.G. Marino, S. Pendyala (2004) Synthesis of core-shell nanoclusters with high magnetic moment for biomedical applications, *IEEE Transactions on Magnetics* **40**, 3538-3540.
60. A.K. Gupta, M. Gupta (2005) Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Biomaterials* **26**(18),3995–4021.
61. E. Tronc, J.P. Jolivet, R. Massart (1982) Defect spinel structure in iron oxide colloids, *Materials Research Bulletin* **17**, 1365-1369.
62. L. Lorenzen, J.S.J van Deventer, W.M Landi (1995) Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon, *Minerals Engineering* **8**, 557–569.
63. J.T. Mayo, C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner, A. Kan, M. Tomson, V.L. Colvin (2007) The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Science and Technology of Advanced Materials* **8** , 71–75.
64. T. Yamada, K. Morita, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga (2014) The solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: in situ magnetic measurements toward electrochemical magnets *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 5183-5188.
65. R.M. Cornell, U. Schwertmann (1996) *The iron oxides*. VCH Press, Weinheim, Germany.
66. R.S. Tebble, D.J. Craic (1969) *Magnetic materials* Wiley, New York.
67. A. Yasumori, H. Matsumoto, S. Hayashi, K. Okada (2000) Magneto-Optical Properties of Silica Gel Containing Magnetite Fine Particles, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **18**, 249-258.
68. L. Shen, P.E. Laibinis, T.A. Hatton (1999) Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces, *Langmuir* **15**, 447.
69. R.S. Molday (1984) Magnetic iron-dextran microspheres, US Patent 4452773.
70. W. Zhang (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *Journal of Nanoparticle Research* **5**, no. 3-4, 323–332.
71. J.W. Farrell, J. Fortner, S. Work, C. Avendano, N.I. Gonzalez-Pech, R.Z. Araiza, Q. Li, P.J.J. Alvarez, V. Colvin, A. Kan, M. Tomson (2014) Arsenic Removal by Nanoscale Magnetite in Guanajuato, Mexico *Environmental Engineering Science* **31**, DOI: 10.1089/ees.2013.0425.

72. M.A. Ahmeda, S.M. Ali b, S.I. El-Deka, A. Galalb (2013) Magnetite–hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water, *Materials Science and Engineering B* **178**, 744–751.
73. R.F. Tylecote (1992) *A History of Metallurgy*, 2nd Ed., The Institute of Materials, Brookfield, VT.
74. T.A. Rouault, How Mammals Acquire and Distribute Iron Needed for Oxygen-Based Metabolism.
75. Toxicity, Iron, Emedicine.
76. D.W. Elliott, H.L. Lien, W.X. Zhang (2007) Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for Site Remediation, *Environmental Applications of Nanomaterials: Synthesis, Sorbents, and Sensors*. Imperial College Press, London, UK, 25-48.
77. R.W. Gillham, S.F. O'Hannesin (1994) Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron, *Ground Water* **32**, 958–967.
78. L.J. Matheson, P.G. Tratnyek (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environmental Science & Technology* **28**, 2045–2053.
79. E.K Nyer, D.B. Vance (2001) Nano-scale iron for dehalogenation, *Ground Water Monit. Rem.* **21**, 41-46.
80. A. Rahman, A. Agrawal (1997) Reduction of nitrate and nitrite by iron metal: implications for ground water remediation. Preprint Extended Abstract, 213th ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, **37(1)**, 157-159.
81. R.M. Powell, R.W.Puls, S.K. Hightower, D.A. Sabatini (1995) Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environmental Science and Technology* **29**, 1913-1922.
82. S.J. Morrison, D.R. Metzler, B.P. Dwyer (2002) Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* **56(1-2)**, 99-116.
83. S.R. Kanel, J.M. Grenèche, H Choi (2006) Arsenic(V) Removal from Groundwater Using Nano Scale Zero-Valent Iron as a Colloidal Reactive Barrier Material, *Environmental Science & Technology* **40(6)**, 2045–2050.
84. J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W. S. Yoon, A. Gavaskar, T. Holdsworth (2005) *Environmental Science & Technology*. **39(5)**, 1309–1318.
85. W.X. Zhang (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research* **5**, 323-332.
86. D.L. Huber (2005) Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles *Small* **1(5)**, 482-501.
87. D.W. Elliott, W.X. Zhang (2000) Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment, *Environmental Science & Technology* **35(24)**, 4922– 4926.
88. L. Li, M. Fan, R.C. Brown, J.V. Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song, P. Zhang (2006) Synthesis, properties, and environmental application of nanoscale iron-based materials: a review. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* **36**, 405-431.
89. M. Uegami, J. Kawano, K. Kakuya, T. Okita, K. Okinaka (2004) Iron composite particles for purifying soil or groundwater. European Patent Applications.
90. C. Wang, W. Zhang (1997) Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology* **31**, 2154-2156.

91. C. Noubactep, G. Meinrath, P. Dietrich, M. Sauter, B.J. Merkel (2005) Testing the Suitability of Zerovalent Iron Materials for Reactive Walls. *Environmental Chemistry* **2**, 71-76.
92. C. Wang, W. Zhang 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs, *Environmental Science & Technology* **31(7)**, 2154-2156.
93. A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi, M. Elimelech (2008) Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum, *Journal of Colloid and Interface Science* **324**, 71–79.
94. X.Q. Li, D.W. Elliott, W.X. Zhang (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **31**, 111-122.
95. H.J. Sung, I.F. Cheng (2006) *Nanotechnology for Environmental Remediation*. Springer, New York.

## CAPITOLUL II. METODE DE SINTEZĂ ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE

### Capitolul II.1 Metode de sinteză

Un rol important în obținerea materialelor adaptate pentru aplicații de mediu, îl joacă metoda de sinteză. Mai jos sunt trecute în revistă câteva metode generale de sinteză cât și metodele folosite în cadrul acestui studiu pentru obținerea unor materiale cu proprietăți speciale pentru eficientizarea adopției metalelor grele în scopul depoluării apelor și/sau solurilor contaminate.

#### **Capitolul II.1.1. Metode generale de sinteză pentru obținerea unor materiale cu aplicații de mediu**

##### Introducere

În ultimii ani nanotehnologia a înregistrat un progres deosebit, ceea ce a condus la o nouă generație de produse care au ca scop îmbunătățirea calității vieții și a mediului înconjurător.

Datorită dezvoltării la scară largă a științei și tehnologiei, în ultima vreme s-au înregistrat numeroase descoperiri în ceea ce privește dezvoltarea și fabricarea de nanomateriale cu proprietăți și aplicații bine definite.

Astfel, numeroase metode de preparare a diverselor tipuri de materiale au fost studiate și îmbunătățite de-a lungul timpului pentru a genera materiale cu proprietăți fizico-chimice bine definite, dimensiuni controlabile și, de asemenea, reproductibile.

Metodele chimice de sinteză permit transformarea materiilor prime (reactivi chimici) în produse printr-un proces care are la baza una sau mai multe reacții chimice.

Metodele chimice de sinteză folosite ar putea fi clasificate astfel:

- metoda clasică a reacției în faza solidă (când reactanții sunt în stare solidă-pulberi);
- metode chimice de preparare în soluție (în acest caz, toți reactanții sunt aduși în stare lichidă prin dizolvare);
- metode de sinteză în faza gazoasă (reactanții sunt gaze);

#### **II.1.1.1. Prezentarea generală a unor metode de sinteză folosite în obținerea materialelor ceramice**

În literatura, de-a lungul timpului au fost raportate numeroase metode de sinteză a hidroxiapatitei cum ar fi metoda precipitării, metoda sol-gel, metoda hidrotermală, metoda emulsiei multiple, metoda depunerii biomimetice, metoda de electro-depunere etc [1]. Ca urmare a unui spectru larg de aplicabilitate a hidroxiapatitei la scara nanometrică și/sau micrometrică, numeroase grupuri de cercetători au încercat să rezolve diversele probleme legate de sinteza hidroxiapatitei în scopul obținerii unui

material cu i proprietăți fizico-chimice bine definite, controlabile, stabile și reproductibile [2].

#### i. Metoda sol-gel

Metoda sol-gel este o metodă chimică de preparare a materialelor în care o suspensie coloidală de particule solide într-un lichid (solul) se transformă într-un gel prin intermediul etapelor de hidroliză, condensare și polimerizare. Din punct de vedere chimic, metoda sol-gel se bazează în principal, pe reacții de hidroliză și reacții de condensare/polimerizare ale precursorilor, atât pentru ruta anorganică cât și pentru ruta metal-organică. Aceste reacții pot fi descrise ca substituții nucleofile, astfel:



Datorită posibilității de a controla foarte strict parametrii de sinteză, s-a demonstrat ca metoda sol-gel este eficientă pentru obținerea hidroxiapatitei la o scară nanometrică [3].

În literatura au fost raportate studii limitate asupra obținerii hidroxiapatitei prin metoda sol-gel [4]. Li și colaboratorii au raportat ca metoda sol gel s-a dovedit a fi eficientă pentru îmbunătățirea proprietăților biologice ale HAp [5]. În cazul metodei raportate de Li și colaboratorii ca precursori au fost utilizați calciu și fosfor. În studii lor [6] a fost raportată obținerea hidroxiapatitei cu raportul stehiometric Ca/P de 1,67 utilizând drept precursori  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  și fosfat de trietil. Mai mult decât atât, Brendel și colaboratorii [7] au obținut hidroxiapatita prin metoda sol-gel la temperaturi joase (400°C) folosind ca precursori nitratul de calciu [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ] și fenil diclorofosfit [ $C_6H_5PCl_2$ ]. Utilizarea nitrului de calciu și a fenil diclorofosfit a condus la obținerea unei hidroxiapatitei cu o puritate scăzută și cristalinitate de calitate inferioară. Pe de altă parte, Vijayalakshmi și colaboratorii [8] au sintetizat pulberea microcristalină de HAp utilizând acetatul de calciu și fosfatul de trietil ca precursori în mediu de apă și etanol.

Ca urmare a posibilității de a alege diferiți precursori pe baza de calciu și fosfor, metoda sol-gel poate fi adaptată pentru a obține hidroxiapatita cu parametrii superiori (dimensiuni nanometrice, stabilitate termică, suprafața controlabilă, temperatura joasă de sinteză-80-100°C, distribuție uniformă de dimensiuni).

#### ii. Metoda hidrotermala

Metoda hidrotermala poate fi definită ca o metodă de sinteză a monocristalelor care depinde de solubilitate mineralelor în apa fierbinte la presiune ridicată. Creșterea cristalelor se realizează într-un aparat care constă dintr-o autoclavă (vas de presiune din oțel), în care un nutrient este alimentat împreună cu apa. Începând cu secolul 20, această metodă este considerată una dintre metodele importante pentru sinteza materialelor, iar utilizarea acesteia permite sintetizarea de diverse materiale inclusiv a hidroxiapatitei.

Manafi și colaboratorii au raportat obținerea de hidroxiapatită prin sinteza hidrotermala [9] prin dizolvarea de  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O/NaOH$ /apa distilată și adăugarea de bromura de cetil trimetil amoniu (CTAB) la o temperatură de 150°C. Avantajele posibile ale metodei hidrotermale constau în abilitatea de a crea faze cristaline care nu sunt stabile la punctul de topire. Aceasta metodă este potrivită pentru

obținerea de cristale mari de buna calitate permițând menținerea unui bun control al compoziției acestora.

Dezavantajele majore ale metodei hidrotermale includ nevoia de autoclave foarte scumpe (costuri foarte ridicate) și imposibilitatea de a observa cristalul în timpul creșterii [10].

### iii. Metoda emulsiei multiple

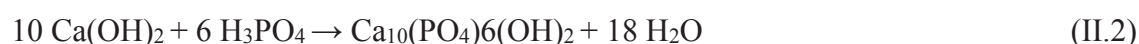
Emulsiile sunt sisteme de lichid multifazic alcătuite din apă, ulei și surfactanți, care formează sisteme lichide unice isotropice și stabile termodinamic. Formarea acestor sisteme reprezintă un proces complex, care implică generarea și stabilizarea de noi interfețe ulei-apa depinzând de un număr de factori cum ar fi : surfactantul, raportul ulei-apă, temperatura, concentrația de sare etc.

Kimura a folosit metoda emulsiei multiple prin reacții la interfața ca o metodă alternativă de obținere a hidroxiapatitei [11]. În studiul său, Kimura a utilizat o emulsie apa/ulei/apa compusa din fosfat acid de potasiu ( $K_2HPO_4$ )/benzen( $C_6H_6$ )/azotat de calciu tetrahidrat ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) la o temperatura de 323 K timp de 24 h permițându-i, astfel, obținerea hidroxiapatitei sub forma de microsferă poroase cu dimensiuni mai mici de 3  $\mu m$ .

### iv. Metoda de coprecipitare

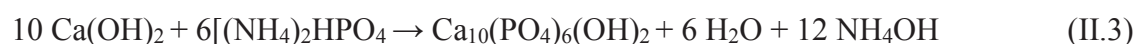
Sinteza prin precipitare a hidroxiapatitei este una dintre cele mai populare și des întâlnite metode de obținere a acestui tip de material pe scara largă. Aceasta metodă este aleasa de cele mai multe ori întrucât se pot produce cantități mai mari de pulbere în comparație cu cantitățile obținute prin alte metode [12].

Obținerea hidroxiapatitei prin metoda de coprecipitare a fost realizată pentru prima dată de către Tagai și Aoki [13] iar procesul de obținere a fost redat prin următoarea reacție:



Studiul ulterior a arătat că în ciuda obținerii hidroxiapatitei, metoda propusă de Tagai și Aoki nu asigură controlul dimensiunii, formei și suprafeței particulelor de hidroxiapatită deoarece acești parametri sunt puternic influențați atât de rata de adaos a acidului ortofosforic cât și de temperatura de reacție.

Santos și colaboratorii [14] obțin hidroxiapatită prin metoda coprecipitarii prin două moduri de lucru. În primul mod de lucru sinteza se realizează la temperatura de 40 °C prin monitorizarea continuă a pH-ului. Reacția care are loc în timpul procesului de sinteză este următoarea:



În cel de-al doilea mod de lucru Santos și colaboratorii [14] monitorizează continuu pH-ul, însă sinteza hidroxiapatitei se realizează la temperatura camerei iar reacția este cea de mai jos :





În ciuda variației parametrilor de sinteză pulberile rezultate în urma celor două moduri de lucru propuse au prezentat faze suplimentare de CaO pe lângă fazele caracteristice hidroxiapatitei.

Ca urmare a avantajelor pe care le prezintă (variarea unui număr mare de parametri de sinteză), aceasta tehnică a continuat și continua să fie dezvoltată în scopul de a obține materiale cât mai performante.

*În cadrul acestei teze de doctorat, metoda de precipitare a fost adaptată, reușind-se, ca printr-un control strict al parametrilor implicați în procesul de sinteză, să se obțină materiale ceramice pe baza de hidroxiapatită ce au dimensiuni, morfologii, distribuții de dimensiuni și suprafețe controlabile și conservând-se structura hidroxiapatitei hexagonale.*

### II.1.1.2. Metode generale de sinteză folosite în obținerea unor oxizi de fier.

În prezent, cercetătorii au ca obiectiv principal punerea la punct a noi metode de sinteză pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de fier cu dimensiune, forma, cristalinitate și proprietăți de suprafață, optice și magnetice controlabile, cu scopul de a obține nanoparticule superparamagnetice biocompatibile, cu o magnetizare de saturație (Ms) optimă și stabile coloidal în medii biologice. De-a lungul ultimului deceniu s-au realizat progrese substanțiale în ceea ce privește obținerea nanoparticulelor magnetice [15-17]. S-au obținut, astfel diverse tipuri de materiale magnetice cristaline, cu dimensiune controlabilă utilizând o gamă largă de metode de cum ar fi : coprecipitarea, microemulsia, reacții sol-gel, metode de descompunere hidrotermală aerosol a complexilor surfactant-metal, etc.

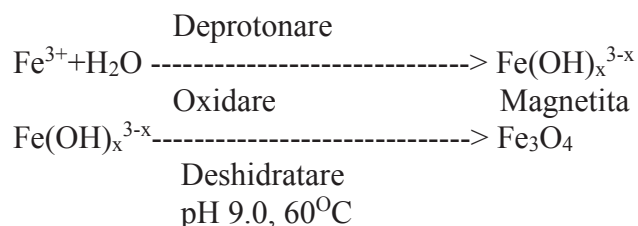
#### i. Metoda sol-gel

Această metodă are la bază obținerea unui “sol” format din particule nanometrice prin hidroxilarea și condensarea precursorilor moleculari în soluție. “Solul” obținut este deshidratat sau “gelificat” pentru a obține o rețea tridimensională de oxid metalic. Parametrii care influențează cinetica, reacția de creștere, hidroliza, reacția de condensare, și în consecință, structura și proprietățile gelului sunt solventul, temperatura, cât și natura, pH-ului și concentrația precursorilor de sare folosiți [18-21]. Ordonarea magnetică a sistemului sol-gel depinde de fazele obținute, de fracția volumului particulelor, și este foarte sensibilă la distribuția de dimensiuni și dispersia particulelor [22].

Printre avantajele utilizării acestei metode de sinteză se numără :

- (i) posibilitatea obținerii de materiale cu o structură predeterminată conform condițiilor experimentale,
- (ii) posibilitatea obținerii de faze amorfe pure, monodispersitate, și un control superior al dimensiunilor particulelor,
- (iii) controlul microstructurii și omogenitatea produsilor de reacție,

(iv)posibilitatea de a îngloba molecule, care își mențin stabilitatea și proprietățile în matricea sol-gel [23].



Erin Camponeschi și colaboratorii [24] au studiat metoda sol-gel plecând de la precursorii  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și au obținut particule de oxid de fier cu dimensiuni nanometrice.

Metoda sol-gel permite obținerea într-un mod simplu a unei varietăți de oxizi metalici plecând de la sărurile metalice ale acestora în condiții ambientale și la temperaturi scăzute. Dezavantajul major al acestei metode constă în faptul că generează rețele 3D de oxizi, și astfel, este limitată în eficiența în ceea ce privește formarea de particule de dimensiuni nano independente și deconectate.

#### ii. Metoda microemulsiei

Formarea sistemelor apă/ulei/apă reprezintă un proces complex, care implică generarea și stabilizarea de noi interfețe ulei-apă. Nano cavitățile stabilizate prin intermediul surfactanților (de obicei aproximativ 10nm) oferă un efect de detenție care limitează nucleația, creșterea și aglomerarea particulelor [25]. Principalul avantaj al acestei metode constă în diversitatea nanoparticulelor care pot fi obținute prin modificarea naturii și cantității surfactanților și cosurfactanților, a fazei uleioase, sau a condițiilor de reacție.

Tipul de emulsie (apă/ulei sau ulei/apă) depinde de mai mulți factori cum ar fi surfactantul, raportul ulei/apă, temperatura, concentrația de sare și prezența unor cosurfactanți. Salazar-Alvarez [26] a raportat obținerea nanoparticulelor de oxid de fier utilizând emulsia inversă.

Sistemul de nanoemulsie folosit de el a fost AOT-BuOH/Chex/ $\text{H}_2\text{O}$ , cu raportul molar surfactant/apă de 2,82, în timp ce raportul molar surfactant/cosurfactant a fost 1. În studiile sale Salazar-Alvarez [26] descrie o procedură de sinteză secvențială pentru prepararea nanoparticulelor de magnetita utilizând nanoemulsii ce conțin fier și hidroxid de sodiu. Această metodă de obținere a nanoparticulelor magnetice are marele dezavantaj de a nu putea controla distribuția de dimensiuni a particulelor obținute. Cel mai mare inconvenient constă în obținerea de structuri reziduale datorate surfactanților utilizați în procesul de sinteză.

#### iii. Metoda pirolizei

Piroliza cu laserul a fost utilizată pentru prima dată în anul 1981 de către Haggerty pentru a obține pulberi ultrafine pe bază de siliciu [27]. Această metodă se bazează pe transferul rezonant de energie dintre radiația laser și un reactant sau un fotosensibilizator. În cazul obținerii de materiale nanostructurate prin piroliza cu laser, reacția este dată de interacția dintre fascicolul laser și gazele reactante. Astfel,



parametrii fascicolului laser din procesele de piroliză cum ar fi : intensitatea fascicolului, durata emisiei de radiație, coerența spațială, acordabilitatea, monocromaticitatea și coerența temporală, joacă un rol important în obținerea structurii dorite a materialelor. De asemenea, un rol important îl joacă natura și debitul gazelor reactive, temperatura flăcării, cât și presiunea din incinta reactorului de sinteză. Metoda pirolizei permite obținerea de pulberi cu dimensiuni nanometrice și suprafața specifică mare. Deși permite obținerea de materiale cu dimensiuni nanometrice și cu un grad înalt de mono dispersie dimensională a particulelor, această metodă nu prezintă beneficii în ceea ce privește raportul calitate/preț al produselor și nu ne permite obținerea de materiale cu dimensiuni și proprietăți controlabile [28-33].

#### iv. Metoda de coprecipitare

Metoda de coprecipitare este una dintre cele mai folosite metode pentru obținerea oxizilor de fier. Utilizarea acestei metode permite obținerea oxizilor de fier cu dimensiuni la scara nanometrică forma și dispersie controlată [34].

Studiile realizate până în prezent au arătat că, structura, cristalinitatea și dimensiunea particulelor, depind de forța ionică și de pH-ului soluției [35]. Particulele au tendința de a se agrega odată cu creșterea pH-ului ajungând să precipite la PCN [36].

Surfactarea particulelor magnetice contribuie la creșterea temperaturii de transformare din magnetita în maghemita, și/sau maghemita în hematita. Stabilizarea particulelor în soluție se poate realiza prin acoperirea suprafeței acestora cu proteine [37-38], amidon [39] sau detergenți anionici [40]. Obținerea de particule de oxid de fier la scara nanometrică prin metoda coprecipitării ionilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  într-o soluție alcalină a fost realizată și raportată pentru prima dată de către Massart [41]. În primele studii, Massart și colaboratorii [42] au raportat obținerea de particule de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) aproximativ sferice, (diametrul măsurat prin difracție de raze X a fost de aproximativ 8 nm).

De-a lungul timpului metoda propusă de Massart a suferit mai multe modificări, însă principiul chimic a rămas același :



Magnetita se formează prin coprecipitarea ionilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  în raport molar 1:2 într-o soluție bazică cu pH-ul cuprins între 8 și 14. Dimensiunea, morfologia, starea suprafeței cât și proprietățile magnetice ale particulelor la scara nanometrică pot fi controlate prin variația parametrilor implicați în reacție cum ar fi: pH-ul soluției, forța ionică, temperatura, timpul de reacție. Dimensiunea nanoparticulelor scade odată cu creșterea forței ionice, permițând utilizarea metodei de coprecipitare pentru obținerea unor particule cu dimensiuni nanometrice între 3 și 100 de nm cu o distribuție îngustă de dimensiuni [43]. În prezent, studiile realizate asupra obținerii nanoparticulelor magnetice de oxid de fier au arătat că pentru a obține particule la scara nanometrică cu dimensiuni, forma și proprietăți bine definite și reproductibile, este nevoie de adaptarea metodelor de sinteză existente în funcție de domeniul de aplicabilitate.

#### II.1.2. Metoda de coprecipitare adaptată pentru obținerea unor noi materiale cu aplicații de mediu

În cadrul acestei teze s-a folosit metoda de coprecipitare pe care am adaptat-o pentru a avea un mai bun control al parametrilor de sinteză în scopul obținerii unor materiale cu proprietăți structurale și morfologice adaptate aplicațiilor de mediu.

### II.1.2.1. Metoda de coprecipitare adaptată pentru obținerea unor noi materiale poroase pe bază de Hap cu aplicații de mediu

#### Materiale

Reactivii utilizați în obținerea noilor materiale poroase pe baza de hidroxiapatita cu aplicații de mediu au fost achiziționați după cum urmează: amoniul dihidrogen fosfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  și nitratul de calciu  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  au fost achiziționați de la Alfa Aesare și utilizați fără să fie purificați suplimentar; methyltrimethoxisilanul (MTMS,  $\text{H}_3\text{C-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) a fost achiziționat de la Merck (Darmstadt, Germania) iar tetraetilorthosilicatul (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) și dextranul  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  au fost achiziționate de la Sigma Aldrich.

#### i. Sinteza hidroxiapatitei la scara nanometrică (N-HAp)

Pulberea ceramica de hidroxiapatită la scara nanometrică (N-HAp) (raport molar Ca/P:1.67) a fost preparată prin coprecipitare utilizând  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a fost dizolvat în apa deionizată pentru a obține o soluție de concentrație 1.67 mol/L.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a fost dizolvat în apa deionizată pentru a obține o soluție cu o concentrație de 0.5 mol/L. Soluția de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a fost adăugată prin picurare în soluția de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Amestecul rezultat a fost agitat timp de 2h la 100°C. Valoarea pH-ului a fost menținută constantă,  $\text{pH} \sim 10$ . Precipitatul a fost spălat de câteva ori cu apa deionizată. Materialul rezultat a fost uscat la 100°C timp de 72 de ore [44].

#### ii. Sinteza nanocompozitelor de tip hidroxiapatită/MTEOS (MTh:HAp)

Hidroxiapatita acoperită cu methyltrimethoxisilan (MTh:HAp) a fost obținută folosind methyltrimethoxisilan și hidroxiapatită. Nanoparticulele de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  au fost preparate prin coprecipitare, păstrând raportul atomic Ca/P la 1,67. Hidroxiapatita (HAp) astfel obținută a fost imobilizată într-o matrice de methyltrimethoxisilan [45]. Produsul rezultat în urma spălării cu apa deionizată a fost amestecat cu o soluție de methyltrimethoxisilan. Amestecul obținut a fost agitat puternic timp de 30 minute. Produsul rezultat a fost uscat la 80°C, timp de 24 h în vid, într-o etuva pentru ca excesul de solvent să se evapore. La final, materialul compozit, MTh:HAp a fost măcinat [45].

#### iii. Sinteza nanocompozitelor de tip hidroxiapatită/TEOS (Th :HAp)

Compozitele pe baza de TEOS și hidroxiapatită la scara nanometrică au fost obținute prin înglobarea hidroxiapatitei în matricea de TEOS [46]. Astfel, o soluție de tetraetilorthosilicat a fost picurată peste hidroxiapatita obținută la punctul II.1.2.1 (i). Amestecul a fost agitat continuu timp de 30 minute iar produsul rezultat (Th:HAp) a fost uscat la temperatura de 80°C timp de 24 h într-o etuva pentru a permite

evaporarea solventului. Nanocompozitul, Th:HAp, rezultat a fost măcinat obținându-se în final o pulbere omogena [46].

#### iv. Sinteza nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperita cu dextran (DHAP)

Pulberile de hidroxiapatită acoperita cu dextran au fost obținute prin setarea raportului atomic de Ca/P la 1.67.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a fost dizolvat în apă deionizată pentru a obține 250 ml soluție. Pe de altă parte,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a fost dizolvat în apă deionizată pentru a obține 250 ml soluție. 250 ml  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  soluție a fost adăugată în picătura în dextran (10 g dextran în 100 ml de apă) la temperatura camerei. Soluția [Ca+dextran] a fost pusă într-un pahar Berzelius și agitata timp de 30 minute. pH-ul soluției de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a fost ajustat la 10 cu ajutorul  $\text{NH}_3$  și apoi soluția a fost agitată continuu timp de 30 minute. Apoi, soluția de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a fost adăugată picătura cu picătura în soluția de [Ca+dextran] și lăsată la agitat timp de 2 h la un pH constat de 10. După reacție, materialele obținute au fost spălate de mai multe ori cu apă deionizată. Materialul rezultat (DHAP) a fost lăsat la uscat la temperatura camerei timp de 96 h [47].

### II.1.2.2. Metoda de coprecipitare adaptată pentru obținerea unor oxizi de fier la scara nanometrică cu aplicații de mediu

#### Materiale

Reactivii utilizați în obținerea nanoparticulelor de magnetita precum clorura feroasă tetrahidrată ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), clorura ferică hexahidrată ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) și acidul clorhidric (HCl) au fost achiziționați de la Merck și utilizați fără purificare suplimentară. Hidroxidul de sodiu (NaOH) a fost achiziționat de la Alfa Aesar. Clorura ferică hexahidrată ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) utilizată în obținerea nanoparticulelor de fier zero a fost achiziționată de la Merck. Borohidruțul de sodiu  $\text{NaBH}_4$  a fost achiziționat de la Alfa Aesar. Toți reactivii au fost utilizați fără purificare suplimentară.

#### i. Sinteza magnetitei ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) la scara nanometrică

Nanoparticulele de magnetita au fost sintetizate utilizând o metodă de coprecipitare adaptată în conformitate cu [48-50]. Clorura feroasă tetrahidrată ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) în soluție HCl (2 M) și clorura ferică hexahidrată ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) au fost amestecate la temperatura camerei ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$ ). Soluția astfel obținută a fost picurată în 200 ml soluție NaOH (2M) sub agitare continuă pentru aproximativ 30 de minute. Precipitatul a fost izolat prin decantare pe un magnet. După separare precipitatul a fost centrifugat (6000 rpm), spălat cu apă deionizată și uscat în etuva timp de 24 h.

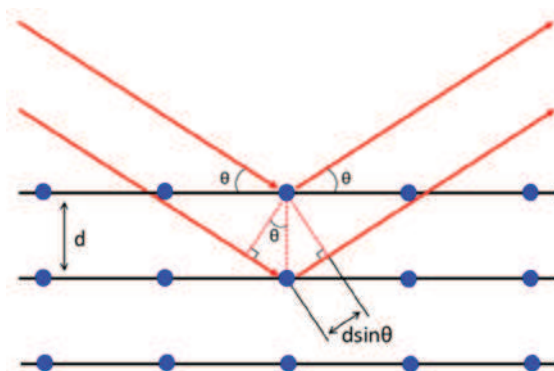
## II.2. Tehnici de caracterizare

Structura, dimensiunea și morfologia materialelor obținute în cadrul acestei teze de doctorat au fost caracterizate prin difracție de rază X (DRX), microscopie electronică în transmisie (MET) și microscopie electronică de baleiaj (MEB). Analiza elementară s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacăra (AAS).

## II.2.1. Tehnici de caracterizare folosite pentru caracterizarea structurala si morfologica

### II.2.1.1. Difrakția de raze X (DRX)

Difrakția de raze X (DRX) este o metoda de analiză structurala nedistructivă, care poate furniza informații referitoare la structura și dimensiunea particulelor. Fenomenul de difracție reprezintă interferența produsă de un obiect situat în calea undelor, iar modelul de intensitate variabilă care rezultă se numește model de difracție. Difrakția are loc când dimensiunile obiectului difractant sunt comparabile cu lungimea de undă a radiației. Metoda utilizează un fascicul de unde incidente pe cristal și constă în detecția fascicului undelor difractate de cristal; imaginea de difracție este o colecție de picuri Bragg (maxime de difracție obținute prin interferența constructivă (coerentă) a undelor difractate de planele de atomi din volumul cristalului Figura II.1. [52]



**Figura II.1:** Condiția de interferență constructivă (maxim) a undelor difractate.  
Condiția Bragg  $2d\sin\theta = n\lambda$ . (<http://commons.wikimedia.org>)

Dacă se considera o undă plană de radiație care cade pe un cristal, fiecare atom al rețelei cristaline devine o sursă de unde sferice secundare de aceeași frecvență cu unda incidentă. Aceasta înseamnă că poziția atomilor dintr-un plan cristalin determină formarea de unde plane reflectate după obișnuitele legi ale reflexiei. Undele plane reflectate de diferite plane cristaline sunt coerente și ele interferează formând o imagine de difracție întocmai ca cea obținută cu radiații optice difractate de o rețea de difracție. Maximele de difracție sunt determinate de relația lui Bragg:

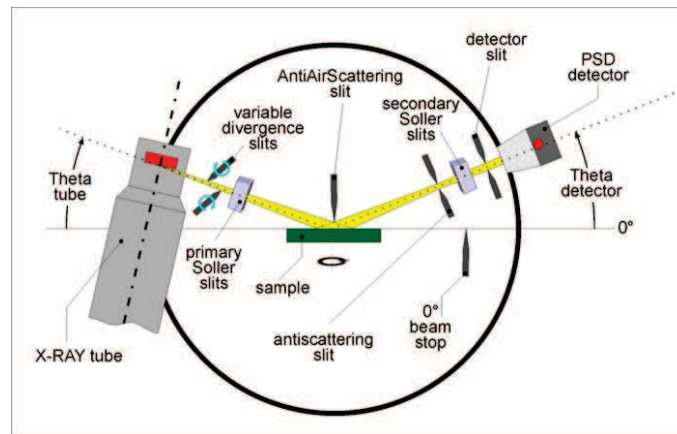
$$2d\sin\theta = n\lambda, \text{ unde } n=1,2,3,.. \quad (\text{II.7})$$

Măsurătorile de difracție de raze X (DRX) au fost efectuate cu ajutorul unui difractometru de tip D8 Advance (Bruker-AXS) echipat cu un filtru de Ni și un detector de tip Lynx Eye (Figura II.2.). Radiația utilizată a fost  $\text{CuK}\alpha$  cu lungimea de undă  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ . Diagramele de difracție au fost înregistrate într-un interval unghiular  $5-90^\circ$ ,  $2\theta$  (grd.) cu un pas de  $0.050 \text{ } 2\theta$ , și un timp de înregistrare de 30 s pe punct.

Dimensiunea medie a cristalitelor a fost calculată pornind de la ecuația lui Scherrer:

$$D_{\text{cristalit}} = K\lambda/B \cos\theta \quad (\text{II.8})$$

unde  $D_{\text{cristalit}}$  este lungimea medie a domeniilor de coerență luată în direcția normală la planul rețelei care corespunde liniei de difracție luate în considerare,  $B$  este lățimea la semiînălțime,  $\lambda$  este lungimea de undă a razelor X,  $\theta$  este unghiul Bragg, și  $K$  o constantă ce depinde de forma cristalitelor și de definiția lui  $B$ .

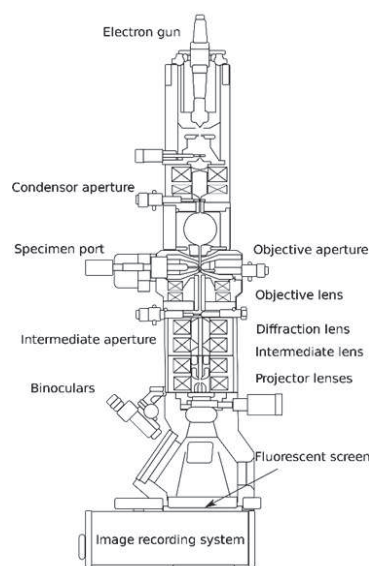


**Figura II.2:** *Reprezentare schematică geometrie Diffractometru Bruker D8 [53]*

#### II.2.1.2. Microscopie electronica in transmisie (MET)

Microscopul electronic se bazează pe proprietatea electronilor de a fi deviați de un câmp electrostatic sau electromagnetic. Dacă se plasează un filament (catodul) într-un tub cu vid, după care filamentul se încălzește, el emite electroni ce pot fi accelerați, prin intermediul unei diferențe de potențial.

Într-o perspectivă foarte generală, microscopul electronic de transmisie (Figura II.3) este asemănător microscopului optic.



**Figura II.3:** *Reprezentare schematică microscop electronic în transmisie [55].*

Microscopul electronic în transmisie folosește un fascicul de electroni accelerați cu energii cuprinse în intervalul 40 - 400 keV, focalizat de o serie de lentile magnetice care este transmis prin specimen. Fasciculul de electroni care a fost transmis printr-o proba parțial transparentă pentru electroni transportă informații despre structura internă a probei. La ieșirea din proba fasciculul este magnificat de o serie de lentile electromagnetice până când imaginea este înregistrată la coliziunea cu un ecran fluorescent, placa fotografică, sau senzor de lumină cum ar fi un senzor CCD. Imaginea formată poate fi direct înregistrată pe un film fotografic sau poate fi captată printr-un sistem optic de către o cameră digitală și transmisă mai departe pe ecranul unui computer [54].

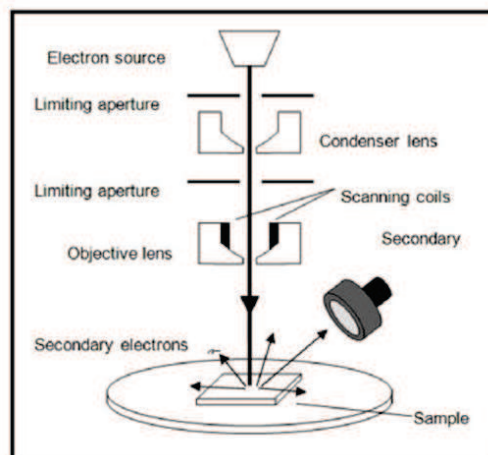
Studiile MET au fost efectuate cu ajutorul unui microscop FEI Tecnai 12 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) echipat cu un sistem de fotografiere digital achiziționat de la Gatan Inc. (Pleasanton, CA, USA). Cantități mici de pulbere din fiecare probă au fost dispersate în apă deionizată și depuse pe o grilă de cupru acoperită cu un strat de carbon, lăsate la uscat și apoi vizualizate.

### II.2.1.3. Microscopia electronică de baleiaj (MEB)

Spre deosebire de MET, unde fasciculul de electroni de tensiune înaltă formează imaginea probei, microscopul electronic de baleiaj produce imaginea prin detecția electronilor secundari, cu energie scăzută, emiși de pe suprafața probei datorită excitării acestuia de către fasciculul principal de electroni (Figura II.4).

Fasciculul de electroni explorează proba punct cu punct. Electroni și alte radiații sunt colectați de către detectoare specifice. Detectarea de electroni retrodifuzați oferă o analiză calitativă, dar cu o rezoluție mică. Ca și în cazul microsondei electronice, detectarea razelor X emise (EDX detector) oferă o analiză cantitativă, doar atunci când rezoluția este mai mică de  $\mu\text{m}^3$  [56].

Studiile de microscopie electronică de baleiaj (MEB) au fost efectuate folosind un microscop HITACHI S2600N echipat cu un spectrometru de dispersie de energie cu raze X (dispozitiv EDAX/2001).

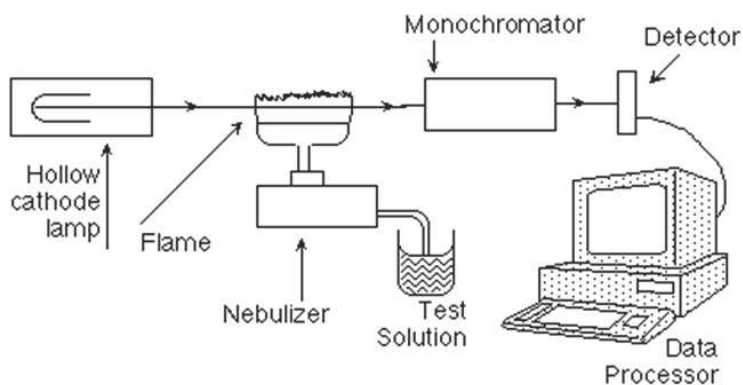


**Figura II.4:** *Reprezentare schematică microscop electronic de baleiaj [56].*



#### II.2.1.4. Spectrometria de absorbție atomică cu flacără (AAS)

Principiul metodei constă în vaporizarea și excitarea atomilor probei de analizat, separarea radiațiilor emise în funcție de lungimea de undă, înregistrarea lor, urmată de interpretarea semnalelor obținute. Proba de analizat în stare lichidă este introdusă în flacără sub forma de aerosol. Vaporizarea solventului, disocierea moleculelor, transformarea elementului de analizat în atomi și excitarea acestora se realizează în flacără. După separarea radiațiilor emise cu ajutorul unui monocromator, acestea sunt focalizate pe detectorul de radiații care este de obicei un detector fotoelectric, dar care poate fi și o placă fotografică. Analiza calitativă elementală se face pe baza pozițiilor în spectru (a lungimilor de undă) a radiațiilor emise, fiecare element emițând un spectru caracteristic. Analiza cantitativă elementală se face prin măsurarea intensității radiațiilor emise. Aparatul AAS este format din trei componente majore: o sursă de lumină, un atomizor și un detector. Reprezentarea schematică a unui spectrometru de emisie în flacără este redată în Figura II.9 [57].



**FIGURA II.5:** Reprezentarea schematică a unui aparat AAS [58]

Măsurătorile au fost efectuate folosind un spectrofotometru cu flacără și cuptor de grafit Zeeman HITACHI Z-8100.

### II.2.2. Tehnici de caracterizare folosite pentru evaluarea proprietăților optice

Proprietățile optice ale materialelor obținute au fost studiate prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier și spectroscopie Raman. Spectroscopia IR reprezintă, împreună cu spectroscopia Raman, sursa principală de informații experimentale asupra vibrațiilor moleculare.

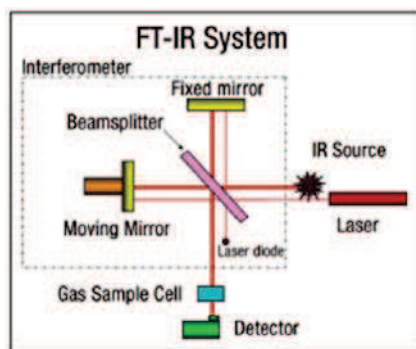
#### II.2.2.1. Spectroscopia în Infraroșu cu transformata Fourier (FTIR)

Spectroscopia IR pune în evidență interacția dintre o moleculă și radiația din domeniul infraroșu al spectrului electromagnetic (EM spectrum :IR region = 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Radiația IR (Figura II.6) provoacă excitarea vibrațiilor legăturilor covalente din moleculă. Aceste vibrații includ modurile de întindere și îndoire [57].



Studiile de spectroscopie în infraroșu au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru Spectrum BX cu transformată Fourier în gama spectrală 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Pulberile sunt analizate sub formă de pastile prin diluare în bromură de potasiu (KBr).

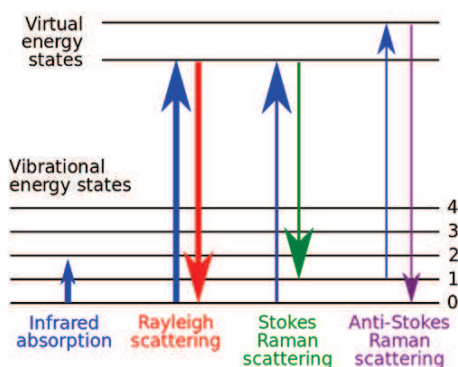


**Figura II.6:** *Reprezentare schematica spectrometru în infraroșu cu transformata Fourier [59]*

#### II.2.2.2. Spectroscopia Raman

Efectul care poartă numele descoperitorului (Sir C.V. Raman) a fost descris ca dispersia luminii prin schimbarea lungimii de undă dintr-un fascicul monocromatic (laser) care trece prin medii gazoase, lichide sau solide. Spectroscopia Raman se bazează pe difuzia neelastica a fotonilor.

Difuzia Raman apare atunci când vibrațiile moleculare suferă modificări din cauza polarizării moleculelor. Dispersia luminii este determinată de absorbția caracteristică a probei. În cazul în care frecvența radiațiilor nu se schimbă, se produce un echilibru molecular. În acest caz dispersia poartă numele de difuzie Rayleigh. O fracțiune mică a radiației va avea lungimea de undă mărită sau micșorată și corespunde împrăștierii Raman. Dacă lungimea de undă a radiației difuzate este mai mare decât cea a radiației incidente, vorbim despre difuzie Raman Stokes, iar în caz contrar despre difuzie Raman anti-Stokes. [60].



**Figura II.7:** *Absorbția IR, Difuzia Raman Stokes, Difuzia Raman anti-Stokes, Difuzia Rayleigh [61]*

Spectrele Raman au fost obținute cu un spectrometru Raman dispersiv Renishaw InVia (2012), echipat cu un microscop Leica DM și o sursă laser care emite la o lungime de undă de 514 nm (de tip gaz) Spectra Physics Ar ion laser (20 mW). Probele au fost analizate folosind un laser care emite la 514 nm cu o putere de 0.2 mW.

Domeniul spectral ales pentru toate spectrele a fost  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , iar rezoluția a fost sub  $2\text{ cm}^{-1}$ . Înainte de fiecare măsurare de referință, instrumentul a fost calibrat cu standardul de referință internă Si ( $520.6 \pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ ).

## II.2.3. Tehnici de caracterizare folosite pentru studiul suprafeței specifice

### II.2.3.1. Analiza Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Sorbția de gaz (atât adsorbția cât și desorbția) la suprafața pulberilor este metoda cel mai des folosită pentru determinarea suprafeței specifice a materialelor.

Atunci când moleculele gazoase ajung în contact cu o suprafață solidă, ele interacționează cu ea și rămân fixate. Acest fenomen prin care molecule și atomi pot fi reținuți la suprafața unui solid este numit adsorbție. Substanța adsorbită se numește **adsorbat** iar substanța la care ea este legată se numește **adsorbant**.

Într-o metodă de sorbție a gazelor, în primul rând materialul este încălzit și degazat pentru a elimina orice alte molecule adsorbite anterior. După degazare, doze cunoscute dintr-un gaz inert, cum ar fi azotul ( $\text{N}_2$ ), sunt introduse și gazul este adsorbit (sau desorbit) de către materialul studiat. Eșantionul este plasat în vid la o temperatură constantă și foarte scăzută, iar presiunea este variată într-o gamă largă pentru a se obține izoterme de adsorbție și desorbție. Astfel diferite cantități de molecule de gaz vor fi adsorbite sau desorbite. Cunoscând volumul ocupat de o moleculă de gaz, un model de adsorbție adecvat poate fi utilizat pentru a determina suprafața totală a eșantionului, folosind ecuația pentru izoterme derivată de **Brunauer-Emmett-Teller** în 1938:

$$\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II.12})$$

unde  $W$  este masa gazului adsorbit,  $P/P_0$  este presiunea relativă,  $W_m$  este masa necesară adsorbită pentru a acoperi suprafața unui monostrat, iar  $C$  este constanta BET [62].

În cadrul acestei teze, studiile de adsorbție/desorbție de gaz (azot,  $\text{N}_2$ ) au fost realizate cu un aparat ASAP2020 de la Micrometrics (Figura II-8.). Măsurătorile au fost realizate utilizând 0.2 g pulbere. Aceasta a fost mai întâi degazată la  $300^\circ\text{C}$  (pentru a se elimina eventualele impurități).



**Figura II.8:** Instalația BET utilizată pentru efectuarea măsurătorilor de adsorbție-desorbție de gaz.

## II.2.4. Tehnici de caracterizare folosite pentru evaluarea proprietăților biologice

### II.2.4.1. Studii de biocompatibilitate

#### *i. Stabilirea densității celulare.*

Pentru numărarea celulelor aderente (HeLa) se realizează inițial detașarea acestora de pe substrat prin tratament cu tripsină-EDTA (Sigma Aldrich, Germania), timp de 5-10 minute la 37°C. După acest tratament celulele sunt dispersate prin aspirare-pipetare. O cantitate din celulele desprinse este introdusă într-un mediu proaspăt. O cantitate cunoscută din suspensia celulară se transferă într-un tub de diluție și se adaugă albastru de tripan (Sigma Aldrich, Germania). Concentrația suspensiei inițiale se determină conform formulei [63]:

$$\text{Număr de celule / mL} = (\text{număr total de celule}/5) \times (1/\text{diluția suspensiei}) \times 10^4 \quad (\text{II.13})$$

#### *ii. Determinarea viabilității celulare.*

Pentru verificarea viabilității celulare după tratamentul cu diferiți compuși testați s-a utilizat metoda de excludere a colorantului albastru de tripan în ser fiziologic tamponat. Principiul metodei constă în faptul că celulele vii nu se colorează, pe când celulele moarte internalizează colorantul.

Formula pentru determinarea viabilității celulare este următoarea [63]:

$$\% \text{ celule viabile} = 100 \times \text{număr de celule vii} / \text{număr total de celule} \quad (\text{II.14})$$

#### *iii. Teste de viabilitate*

Pentru testarea citotoxicității compușilor s-au utilizat culturi de celule HeLa, cultivate în mediu RPMI 1640 (Gibco, NY, SUA) suplimentat cu 10% ser fetal bovin inactivat termic și soluție de penicilina/streptomicina. Culturile celulare au fost incubate la 37 °C în atmosferă umedă cu 5% CO<sub>2</sub>.

Cuantificarea viabilității celulare în cazul expunerii celulelor HeLa la suspensii de nanoparticule (oxizi de fier sau biceramice) a fost efectuată folosind iodura de propidium (PI) și diacetat de fluoresceină (FdA). Efectele asupra viabilității celulare au fost evaluate după 24 iar celulele au fost observate în fluorescența cu ajutorul unui microscop tip „Observer D1 Carl Zeiss”.

#### *iv. Citometrie în flux*

Citometria în flux este o tehnică care ne oferă posibilitatea evaluării rapide a unor mulți parametri moleculari la nivel unicelular, simultan, în suspensii celulare heterogene. Parametrii celulari de diagnostic diferențial măsurabili prin citometrie în flux pot fi selectați dintr-o gamă vastă, incluzând analiza ciclului celular, imunofenotiparea, evaluarea apoptozei, evaluarea influxului de calciu, proliferării celulare, proteinelor fosforilate, citokinelor intracelulare etc. Evaluarea

biocompatibilitatii compușilor din cadrul acestei teze de doctorat s-a realizat prin intermediul citometriei în flux utilizând iodura de propidiu ca și marker și un citometru în flux marca Beckman Coulter Epics XL. Rezultatele au fost analizate utilizând software-ul FlowJo, iar cuantificarea procentului de celule aflate în diferite etape ale ciclului celular a fost realizată pe baza modelului Dean-Jett-Fox [63].

## II.2.4.2. Evaluarea proprietăților antimicrobiene

### i. Screening-ul calitativ al sensibilității diferitelor tulpini microbiene față de nanoparticule cu potențială acțiune antimicrobiană

Evaluarea calitativa a proprietăților antimicrobiene s-a realizat printr-o metodă adaptată celei difuzimetrice prin repartizarea compusului chimic în “spot” pe mediu Muller-Hinton. După însămânțare plăcile au fost lăsate în repaus la temperatura camerei și apoi incubate la o temperatură de 37°C timp de 24 de ore. Citirea rezultatelor s-a efectuat prin măsurarea diametrelor zonelor de inhibiție generate de prezența substanțelor în mediu, cu ajutorul unei rigle gradate. Solventul utilizat, DMSO (Dimethyl sulfoxide), a fost testat comparativ, pentru evidențierea unei potențiale activități antimicrobiene. Efectul bactericid al compusului (inhibarea creșterii bacteriene) a fost cuantificat prin apariția unei zone de inhibiție (zonă clară) în jurul spotului [64].

### ii. Testarea cantitativă a activității antimicrobiene în vederea determinării unor parametri cantitativi ai acțiunii antimicrobiene (CMI) pe tulpini bacteriene izolate clinic și tulpini microbiniene de referință

Evaluarea cantitativă a activității microbiene s-a realizat utilizând metoda microdiluțiilor seriale în mediu lichid (Mueller Hinton) în vederea determinării concentrației minime inhibitorii, CMI (cantitatea minimă de compus chimic capabilă să inhibe creșterea celulelor microbiene). Într-un volum de mediu cunoscut s-au realizat diluții seriale binare ale soluției stoc de compus realizată în DMSO. Ulterior godeurile sunt însămânțate cu diferite suspensii microbiene 0,5 MacFarland. La fiecare testare s-a folosit atât un martor de cultură microbiană cât și un martor de sterilitate a mediului. Rezultatele obținute au fost analizate după incubarea plăcilor la 37°C timp de 24 de ore. Concentrația de compus chimic corespunzătoare ultimului godeu în care nu s-a mai observat dezvoltarea culturii a reprezentat valoarea C.M.I. (ug/ml) pentru compusul respectiv. Godeul martor este cel care nu prezintă nici o creștere bacteriană și al cărui conținut lichid rămâne clar și transparent [64].

### iii. Evaluarea influenței compușilor testați asupra dezvoltării de biofilme microbiene pe substrat inert

Evaluarea influenței compușilor testați asupra dezvoltării de biofilme microbiene pe substrat inert s-a realizat utilizând o metoda similara metodei microdiluțiilor. Aceasta metoda este folosita pentru stabilirea valorii CMI. Celulele microbiene au fost cultivate în plăci ce conțin un mediu de cultura nutritiv, în prezența compușilor testați. Plăcile au fost incubate la 37°C timp de 24 ore după care au fost golite și spălate. Celulele care au

aderat au fost fixate și colorate cu o soluție alcalină (cristal violet) timp de 15 minute. Soluția de colorare s-a îndepărtat prin spălare sub jet de apă. Biofilmele microbiene formate pe plăcile de plastic au fost resuspendate în acid acetic. Intensitatea suspensiei colorate a fost evaluată prin măsurarea absorbantei la 492 nm. Concentrația minimă de eradicare a biofilmului (CMEB) este concentrația corespunzătoare compusului chimic din godeul în care nu s-a mai observat dezvoltarea biofilmului [64].

## **Bibliografie**

1. A.K. Nayak (2010) Hydroxyapatite Synthesis Metodologie: An Ovreei, International Journal of ChemTech Research **2**, No.2, 903-907.
- M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, C.M. Manuel (2004) Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics **2**, 74-80
2. M. Sadat-Shojai, M.T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, A. Jamshidi (2013) Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures Acta Biomaterialia **9**, 7591–7621.
3. A. Balamurugan, J. Michel, J. Faure, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier (2006) Synthesis and structural analysis of sol gel derived stoicheometric monophasic hydroxyapatite, Ceramics-Silikaty **50**(1), 27-31.
4. A. Deptula, W. Lada, T. Olezak, A. Borello, C. Avani, A. Dibartolomea (1992) Preparation of spherical powders of hydroxyapatite by sol gel processing, J Non-Cryst Solids **147**, 537-541.
5. P. Li, K. de Groot (1994) Better bioactive ceramics through sol-gel process, J Sol-gel Sci Technol **2**, 797-801.
6. A. Balamurugan, J. Michel, J. Faure, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier (2006) Synthesis and structural analysis of sol gel derived stoicheometric monophasic hydroxyapatite. Ceramics-Silikaty **50**(1), 27-31.
7. T. Brendel, A. Engel, C. Russel (1992) Hydroxyapatite coating by polymeric route J Mater Sci: Mater Med **3**, 175-179.
8. U. Vijayalakshmi, S. Rajeswari (2006) Preparation and characterization of microcrystalline hydroxyapatite using sol gel method. Trends Mater Artif Org **19**(2), 57-62.
9. S.A. Manafi, S. Jougehhdoust (2009) Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application. Iranian J Pharm Sci. **5**(2), 89-94.
10. M. O'Donoghue (1983) A guide to Man-made Gemstones. Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company, 40–44. ISBN 0-442-27253-7.
11. I. Kimura (2007) Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion. Res Lett Mater Sci., Article ID 71284, 1-4.
12. M.H.Santos, M. de Oliveira, P. de Freitas Souza, H.S. Mansur, W.L.Vasconcelos (2004) Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. Mater Res. **7**(4), 625-630.
13. H. Tagai, H. Aoki (1987) Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics: Mechanical properties of biomaterials', Chapter 39, edited by G. W. Hastings and D. F. Williams, John Wiley & Sons Ltd, 213.

14. M.H. Santos, M. de Oliveira, P. de Freitas Souza, H.S. Mansur, W.L. Vasconcelos (2004) Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Mater Res.* **7(4)**, 625-630.
15. S. F. Hasany, I. Ahmed, J. Rajan, A. Rehman (2012) Systematic Review of the Preparation Techniques of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, *Nanoscience and Nanotechnology* **2(6)**, 148-158.
16. F. Zhao, B. Zhang, L. Feng (2012) Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles, *Materials Letters* **68**, 112–114.
17. Z. Cheng, A.L.K. Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E. Ting, X.J. Yin Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater, *International Journal of Photoenergy* **2012**, Article ID 608298, 5 pages doi:10.1155/2012/608298
18. C. Cannas, D. Gatteschi, A. Musinu, G. Piccaluga, C.J. San-gregorio (1998) *Phys. Chem.* **102**, 7721.
19. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Zedda, D. Gatteschi, C. Sangregorio, J.L. Stanger, G. Concas, G. Spano (1998) *Chem. Mater.* **10**, 495.
20. C.J. Brinker, G.W. Sherrer (1990) *Sol-Gel Science*; Academic Press: New York.
21. G.M. da Costa, E. De Grave, P.M.A. de Bakker, R.E.J. Vande-berghe (1994) *Solid State Chem* **113**, 405.
22. A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari (2007) *Chemical Papers* **61 (3)**, 151-170.
23. M. Raileanu, M. Crisan, C. Petrache, D. Crisan, A. Jitianu, M. Zaharescu, D. Predoi, V. Kuncser, G. Filoti (2005) *Rom. J. Phys.* **50 (5-6)**, 595.
24. Erin Camponeschi si colaboratorii
25. M.P. Pileni (1993) *J. Phys. Chem.* **97**, 6961.
26. G. Salazar-Alvarez (2004) Doctoral Thesis, Stockholm, Sweden.
27. J. S. Haggerty, W.R. Cannon (1981) *Laser Induced Chemical Process*, ed. Steinfield J.I., Plenum Press, New York.
28. T. Gonzalez-Carreno, M. P. Morales, M. Gracia, C.J. Serna (1993) *Mater. Lett.* **18**, 151.
29. A. Tavakoli, M. Sohrabi, A. Kargari (2007) *Chemical Papers* **61 (3)**, 151-170.
30. S. Martelli, A. Mancini, R. Giorgi, R. Alexandrescu, S. Co-jocar, A. Crunteanu, I. Voicu, M. Balu, I. Morjan (2000) *Applied Surface Science* **154-155**, 353-359.
31. R. Alexandrescu, I. Morjann, A. Crunteanu, S. Cojocar, S. Petcu, V. Teodorescu, F. Huisken, B. Koh, M. Ehbrecht (1998) *Materials Chemistry and Physics* **55 (2)**, 115-121.
32. P. Tartaj, M.D. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C.J. Serna (2003) *Journal of Physics D: Applied Physics* **36 (13)**, R182-R197.
33. B.M. Kumfer, K. Shinoda, B. Jeyadevan, I.M. Kennedy (2010) *Journal of Aerosol Science* **41**, 257–265
34. T. Sugimoto, E. Matijevic (1980) *Journal of Colloid and Interface Science* **74 (1)**, 227-243.
35. J.P. Jolivet (2000) *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solutions to Solid State*, New York, Wiley.
36. D.K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed (2001) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225 (1-2)**, 30e36.
37. D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed (2003) *Chemistry of Materials* **15 (8)**, 1617-1627.
38. Z.P. Xu, Q.H. Zeng, G.Q. Lu, A.B. Yu (2006) *Chemical Engineering Science* **61 (3)**, 1027-1040



39. Z.P. Xu, Q.H. Zeng, G.Q. Lu, A.B. Yu (2006) *Chemical Engineering Science* **61** (3), 1027-1040
40. D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed (2003) *Chemistry of Materials* **15** (8), 1617-1627.
41. R. Massart (1981) Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247.
42. R. Massart, C.J. Cabuil (1987) *Chim. Phys.* **84**, 7.
43. I. Abarkan, T. Doussineau, M. Smaïhi (2006) Tailored microstructural properties of colloidal silica nanoparticles via microemulsion preparation, *Science Direct Polyhedron* **25**, 1763–1770.
44. C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, M.C. Chifriuc, A. Costescu, P. Le Coustumer, D. Predoi Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles, *BioMed Research International* **2013**, Article ID 916218, 10.
45. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C. L. Popa, A. Costescu, M. Motelica-Heino, and D. Predoi, “Porous Methyltrimethoxysilane Coated Nanoscale-Hydroxyapatite for Removing Lead Ions from Aqueous Solutions,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, Article ID 361061, 9 pages, 2014. doi:10.1155/2014/361061.
46. Rodica V. Ghita, Simona Liliana Iconaru, Cristina Liana Popa, et al., “Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, Article ID 176426, 7 pages, 2014. doi:10.1155/2014/176426.
47. A. Costescu, E. Andronescu, B. Ş. Vasile, R. Truşcă, P. Le Coustumer, E. Ş. Barna, S. L. Iconaru, M. Motelica-Heino, C. Steluţa Ciobanu, Synthesis And Characterisation Of Dextran Coated Hydroxyapatite For Environmental Applications, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 76, Iss. 4, 2014.
48. R. Massart (1982) Magnetic fluids and process for obtaining them. US Patent 4329241.
49. R. Massart (1981) Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans Magn* **17**, 1247-1248. Publisher Full Text OpenURL.
50. A. Bee, R. Massart, S. Neveu (1995) Synthesis of very fine maghemite particles. *J Magn Mater* **149(1-2)**, 6-9. OpenURL.
51. Q.L. Wang, S. R. Kanel, H. Park, A. Ryu, H. Choi (2009) Controllable synthesis, characterization and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer-Emmett-Teller surface area. *J. Nanopart. Res.* **11**, 749-755.
52. C. Suryanarayana, M.G. Norton (1998) *X-ray Diffraction, A Practical Approach*, Plenum Press, New York.
53. <http://cdalpha.univ-lyon1.fr/materiel/d8/d8car.htm>
54. F.L. deepack, A. MAyoral, R. Arenal (2015) *Advanced Transmission Electron Microscopy*, Springer International Publishing, 10.1007/978-3-319-15177-9.
55. [https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission\\_electron\\_microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Transmission_electron_microscopy).
56. J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael (2003), *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, 10.1007/978-1-4615-0215-9.
57. H.I. Naşcu, L. Jäntschi (2006) *Chimie analitică și instrumentală*, Cluj-Napoca : AcademicPres : AcademicDirect.
58. <http://sci.uokufa.edu.iq/ar/teaching/zahrama/lab.files/image007.jpg>
59. <http://iitk.ac.in/dordold/images/facilities/021.png>
60. H.A. Szymansk (1967), *Raman Spectroscopy: Theory and Practice*, Plenum Press New York.



61. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/41/Raman\\_energy\\_levels.svg/350px-Raman\\_energy\\_levels.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/41/Raman_energy_levels.svg/350px-Raman_energy_levels.svg.png).
62. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* **60**(2),309–319.
63. Peter Rabinovitch, *Introduction to cell cycle analysis*, Phoenix Flow Systems, Inc.
- 64 E. Goldman, L.H. Green (2009) *Practical handbook of microbiology*, 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.

## **CONTRIBUTII ORIGINALE**

# CAPITOLUL III. CARACTERIZAREA MATERIALELOR CERAMICE CU APLICAȚII ÎN REMEDIEREA MEDIULUI

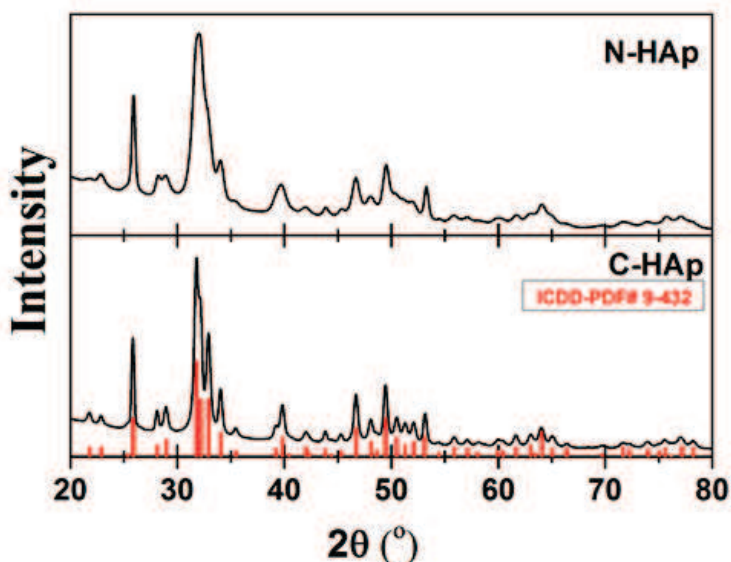
Una dintre problemele majore cu care se confruntă domeniul sănătății publice la nivel global este contaminarea cu diferite metale grele. Cercetătorii din întreaga lume și-au îndreptat atenția către găsirea unor noi metode de depoluare eficiente și puțin costisitoare, ținând cont că metalele grele nu sunt biodegradabile, și se acumulează în organismele vii, ducând astfel la tulburări ale diferitelor funcții și cauzând boli grave. În acest context proiectarea și obținerea unor materiale cu dimensiune controlată și dispersie uniformă reprezintă un studiu important în cadrul cercetărilor efectuate la ora actuală în domeniul materialelor cu aplicații în remedierea mediului pe plan mondial.

Rezultatele prezentate mai jos se înscriu în această gamă largă de cercetări. Sunt prezentate astfel proprietăți structurale, morfologice și optice ale unor materiale cu noi proprietăți induse de dimensiunea nanometrică, starea de suprafață și stabilitate. Mai mult decât atât impactul biologic al acestor materiale asupra mediului înconjurător este, de asemenea, prezentat.

## III.1. Caracterizarea hidroxiapatitei la scara nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului

### III.1.1. Difractie de raze X (DRX)

În Figura III.1. sunt prezentate spectrele de difracție ale probelor de hidroxiapatită comercială (C-HAp) și hidroxiapatită nanometrică obținută prin coprecipitare (N-HAp).



**Figura III.1:** *Reprezentare comparativă a spectrelor DRX experimentale ale probelor C-HAp, N-HAp și liniile caracteristice ale hidroxiapatitei pure (ICDD-PDF 9-432).*

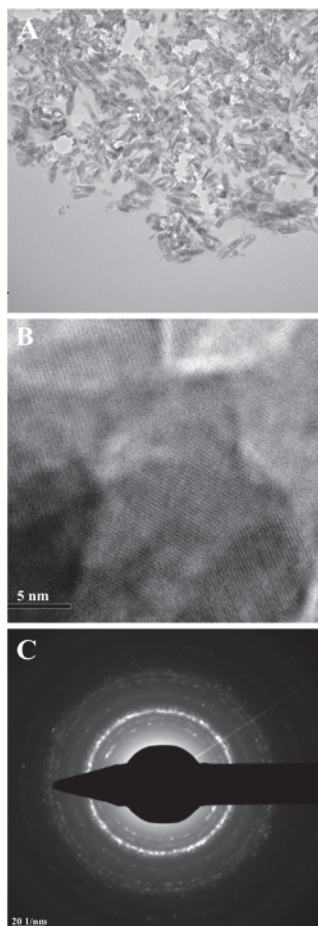
Pentru a pune în evidență structura cristalină a probelor de hidroxiapatită obținute s-au realizat măsurători de difracție de raze X (DRX) în intervalul  $2\theta = 20 - 80^\circ$  cu un pas

de  $0.02^\circ$  și un timp de măsură de 34s, utilizând o radiație incidentă  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Pentru o bună comparație în Figura III.1. sunt prezentate liniile de difracție caracteristice spectrului de difracție teoretic al hidroxiapatitei hexagonale ( ICDD-PDF 9-432). Se poate observa că spectrele de difracție ale celor două probe C-HAp și N-HAp sunt caracteristice hidroxiapatitei pure prezentând o structură hexagonală în acord cu ICDD-PDF 9-432. Mai mult decât atât faze cristaline secundare nu au fost observate iar maximele de difracție ale pulberilor analizate au fost atribuite maximelor caracteristice hidroxiapatitei hexagonale standard indicând faptul că probele analizate prezintă o structură caracteristică HAp pură [1-5].

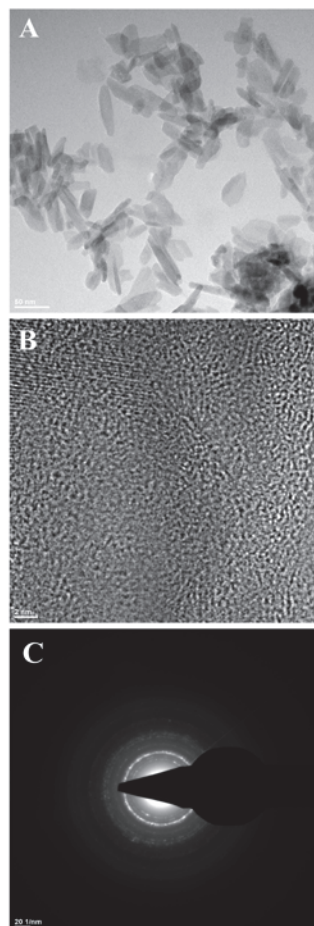
### III.1.2. Microscopie electronică în transmisie (MET)

Pentru obținerea unor rezultate concludente probele C-HAp și N-HAp au fost analizate din punct de vedere structural și morfologic prin microscopie electronică de transmisie (MET), microscopie electronică de transmisie la înalta rezoluție și difracție de electroni pe arie selectată (DEAS).

În Figura III.2. sunt prezentate imagini MET, imagini MET la înaltă rezoluție și difracția de electroni pe arie selectată ale hidroxiapatitei comercială sub forma de pulbere.



**Figura III.2:** *Imagine MET (A), imagine MET la înaltă rezoluție (B) și difracție de electroni pe arie selectată-DEAS (C) pentru pulberile de C-HAP.*



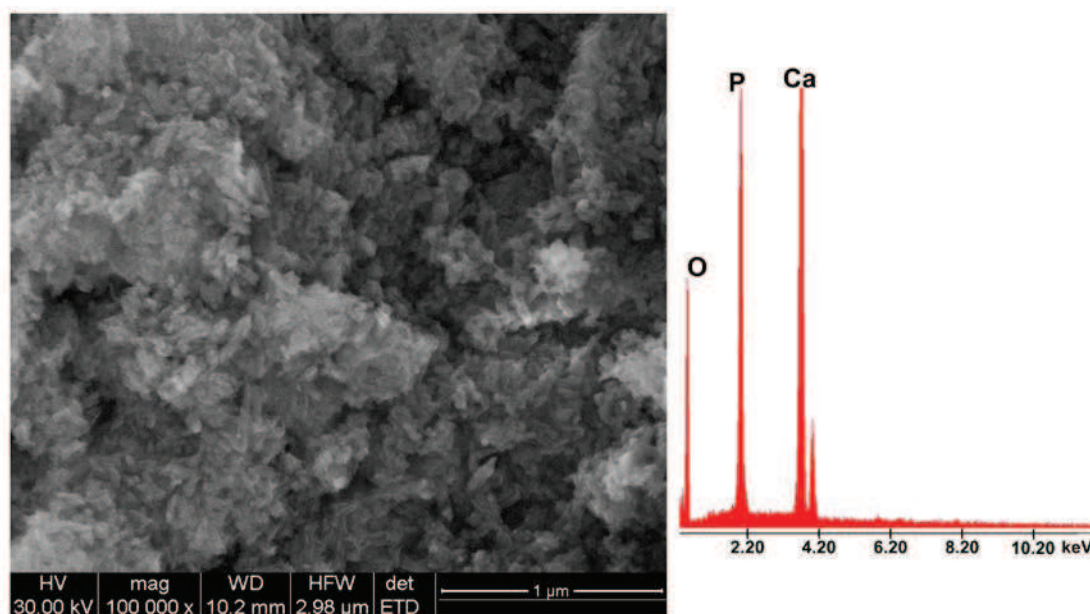
**Figura III.3:** *Imagine MET (A), imagine MET la înaltă rezoluție (B) difracție de electroni pe arie selectată-DEAS (C) pentru pulberile de N-HAP.*

Din imaginea MET se poate observa că particulele hidroxiapatitei comerciale prezintă dimensiuni nanometrice și au forma elipsoidală. De asemenea imaginile MET la înalta rezoluție și difracția de electroni pun în evidență structura hexagonală caracteristică hidroxiapatitei pure. Distanțele interplanare calculate din figura de microscopie electronică în transmisie la rezoluție înaltă sunt în acord cu datele de difracție de raze X.

De asemenea, hidroxiapatita obținută în laborator prin metoda de coprecipitare (N-HAp) a fost analizată din punct de vedere structural și morfologic prin microscopie electronică în transmisie (MET), microscopie electronică în transmisie la rezoluție înaltă și difracție de electroni pe arie selectată (Figura III.3). Aceste investigații ne-au permis observarea particulelor de N-HAp la scară nanometrică. Pe de altă parte difracția de electroni a confirmat structura hexagonală a N-HAp obținută în urma măsurătorilor de difracție [1-6].

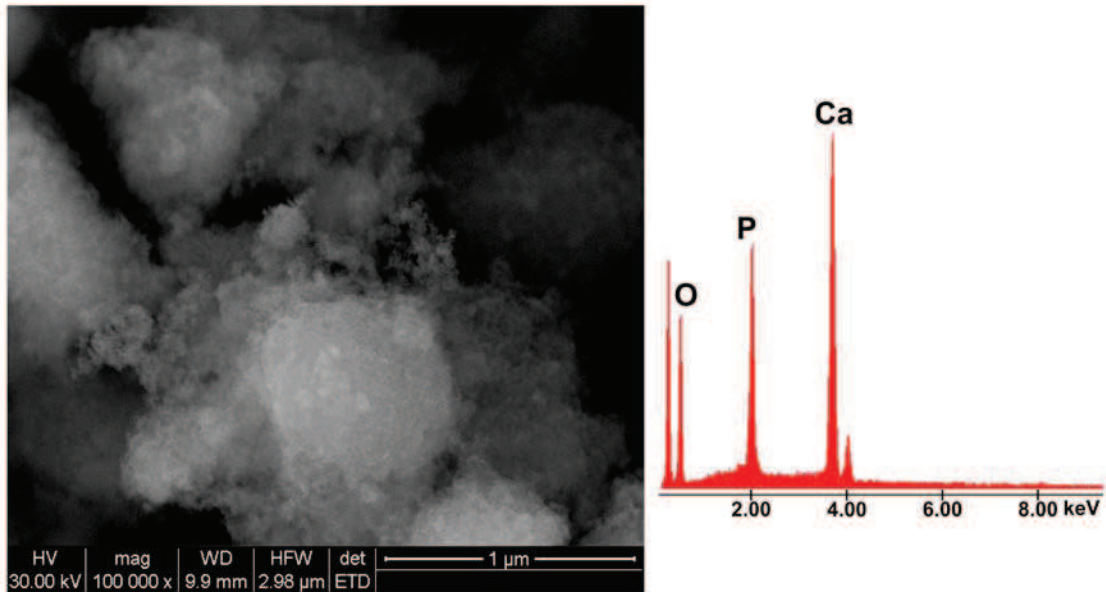
### III.1.3. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Microscopia electronică de baleiaj (MEB) a fost utilizată atât pentru caracterizarea morfologiei cât și a compoziției elementare (EDX) a probelor analizate. Imaginea MEB oferă informații cu privire la dimensiunea și forma particulelor probelor investigate. În Figurile III.4. și III.5. sunt prezentate micrografiile MEB și spectrele EDX (Spectroscopie de raze X prin dispersie de energie) ale pulberile de hidroxiapatită comercială (C-Hap) și hidroxiapatită nanometrică obținută prin coprecipitare (N-HAp).



**Figura III.4:** Micrografia MEB și spectrul EDX pentru pulberile de C-HAp.

Dimensiunea nanometrică a pulberilor analizate a fost pusă în evidență. De asemenea, se poate observa că particulele celor două probe analizate au forma elipsoidală. Mai mult decât atât, se poate observa că cele două probe analizate sunt omogene. Spectrele EDX confirmă prezența elementelor constitutive ale hidroxiapatitei (calciu (Ca), fosfor (P) și oxigen (O)) în cele două probe investigate.

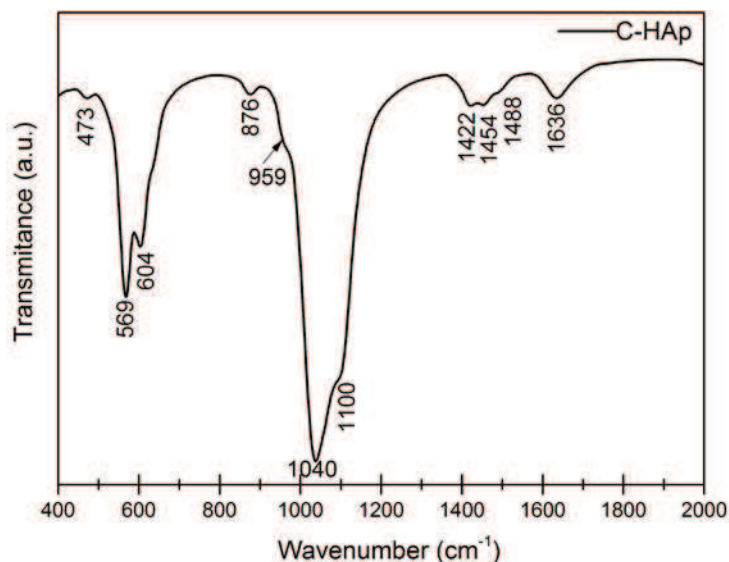


**Figura III.5:** Micrografia MEB și spectrul EDX pentru pulberile de N-HAp

#### III.1.4. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR)

Pentru determinarea grupărilor funcționale ale probelor s-a utilizat spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier [6-8]. Spectrele probelor analizate au fost realizate în intervalul  $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , cu o rezoluție de  $4 \text{ cm}^{-1}$  și cu 256 de scanări.

În Figurile III.6. și III.7. sunt prezentate spectrele FTIR realizate în transmisie pentru pulberile C-HAp și N-HAp. Spectrele obținute pun în evidență prezența modurilor vibraționale corespunzătoare grupărilor fosfat și hidroxil pentru ambele probe investigate.

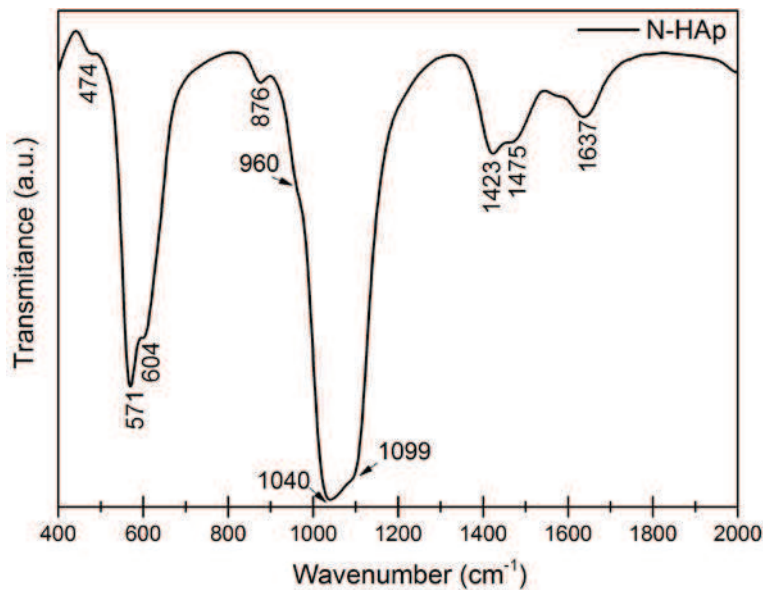


**Figura III.6:** Spectrul FT-IR obținut pentru pulberile de C-HAp.

Principalele benzi de vibrație caracteristice grupărilor fosfat au fost observate la de la  $473 \text{ cm}^{-1}$ ,  $569 \text{ cm}^{-1}$ , și  $604 \text{ cm}^{-1}$  [3] în spectrele FTIR ale pulberilor C-HAp, în timp



ce pentru pulberile de N-HAp, principalele benzi de vibrație caracteristice grupărilor fosfat au fost observate la  $474\text{ cm}^{-1}$ ,  $571\text{ cm}^{-1}$ , și  $604\text{ cm}^{-1}$ . Prezența clară a acestor 3 benzi confirmă formarea hidroxiapatitei.

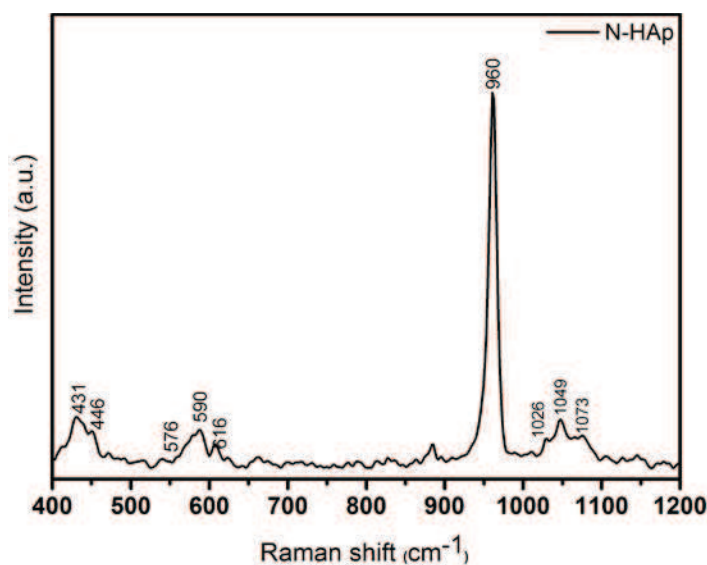


**Figura III.7:** Spectrul FT-IR obținut pentru pulberile de N-HAp [3]

Banda de vibrație corespunzătoare grupării  $\text{HPO}_4^{2-}$  a fost observată la  $876\text{ cm}^{-1}$  pentru ambele probe analizate[3]. Benzile de vibrație corespunzătoare apei adsorbite la suprafață [3] au putut fi observate în regiunile  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.5. Spectroscopie Raman

Spectrele Raman au fost înregistrate pentru probele de C-HAp și N-HAp sub forma de pulbere. Spectrul Raman al pulberilor de tip N-HAp este prezentat în Figura III.8.



**Figura III.8:** Spectrul Raman al probei N-HAp[3].



Spectrele Raman măsurate în intervalul 400-1200  $\text{cm}^{-1}$  au fost realizate pentru punerea în evidență a grupărilor fosfat caracteristice hidroxiapatitei.

S-a observat că benzile de vibrație caracteristice grupării  $\text{PO}_4^{3-}$  sunt prezente în spectrele ambelor probe analizate [7-8]. Spectrul Raman al ambelor probe prezintă banda de la 960  $\text{cm}^{-1}$ , asociată modurilor de vibrație interne ale  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ , (alungire simetrică a legăturilor P-O).

Benzile de vibrație de la 1026  $\text{cm}^{-1}$ , 1049  $\text{cm}^{-1}$  și 1073  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite alungirii asimetrice a legăturii P-O ( $\nu_3$ ) în timp ce benzile de vibrație de la 576  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 590  $\text{cm}^{-1}$  și 616  $\text{cm}^{-1}$  sunt datorate modurilor de vibrație ( $\nu_4$ ) ale grupării fosfat.

Benzile de la 434  $\text{cm}^{-1}(\nu_2)$  și 431( $\nu_2$ ), sunt atribuite legăturilor O-P-O [7-8]. Benzile caracteristice spectrului pulberilor de N-HAp sunt mai largi și au o intensitate mai mică decât cele obținute pentru pulberile de C-HAp.

### III.1.6. Adsorbție-Desorbție de gaz (BET)

Studiile de adsorbție/desorbție de gaz au fost efectuate pentru a obține informații referitoare la suprafața specifică, volum de pori, dimensiunea de pori cât și dimensiunea particulelor.

Suprafețele specifice ale probelor studiate au fost calculate conform metodelor BET (Brunauer, Emmet, Teller) [9], Langmuir și t-plot (Harkins & Jura). În tabelul III.1. sunt redată valorile acestor suprafețe specifice pentru probele C-HAp și N-HAp.

Valorile corespunzătoare volumului de pori, dimensiunii porilor și dimensiunii particulelor obținute în urma studiilor de adsorbție/desorbție de gaz sunt prezentate în Tabelul III.2.

**Tabel III.1:** *Suprafețele specifice ale probelor studiate calculate conform metodelor BET (Brunauer, Emmet, Teller), Langmuir și t-plot (Harkins & Jura).*

Proba	Suprafața specifică	Suprafața specifică	t-plot ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Langmuir ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
C-HAp	29.68	50.48	43.10
N-HAp	71.97	112.25	80.49

Ca o concluzie a studiilor de adsorbție-desorbție de gaz am putea spune că în cazul hidroxiapatitei s-a observat că atunci când dimensiunea particulei scade (N-HAp), suprafața specifică calculată atât prin metoda BET cât și Langmuir a crescut de 2.42 ori (metoda BET) și de 2.22 ori (metoda Langmuir). Pe de altă parte, s-a observat că volumul total al porilor a crescut de 1.66 de ori (Absorbție) și de 2 ori (Desorbție).

O creștere a porilor a fost pusă în evidență și prin metoda BJH. Prin metoda BJH s-a observat că în cazul absorbției diametru mediu al porilor a crescut de 1.32 ori în timp ce în timpul desorbției diametrul mediu al porilor a fost de 1.26 de ori mai mare în cazul N-HAp decât în cazul C-HAp. Metoda BJH a permis de asemenea, determinarea ariei suprafeței cumulative a porilor la adsorbție și desorbție, punând-se în evidență o creștere a acesteia în cazul N-HAp. În plus, s-a observat că dimensiunea medie a porilor a scăzut atât la absorbție cât și la desorbție atunci când dimensiunea particulelor a scăzut (N-HAp).

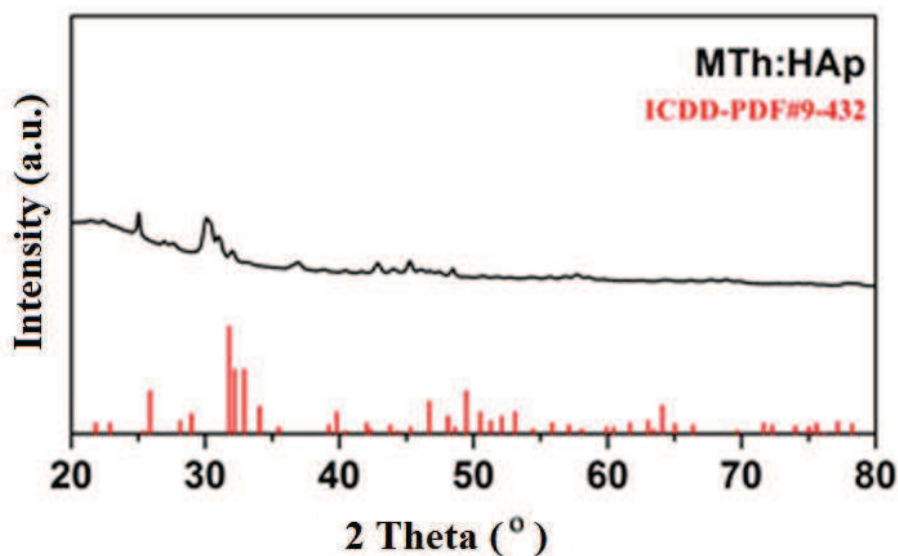
**Tabel III.2.** Aria suprafeței de pori, volumul de pori, dimensiunea de pori și dimensiunea particulelor pentru probele C-Hap și N-Hap obținute prin metoda BET.

		C-HAp	N-HAp
Aria suprafeței cumulative a porilor (Adsorbție) obținută prin metoda BJH (m <sup>2</sup> /g)		42.7	91.3
Aria suprafeței cumulative a porilor (Desorbție) obținute prin metoda BJH (m <sup>2</sup> /g)		44.7	100.1
Volum de pori	Volumul total al porilor (Absorbție) (cm <sup>3</sup> /g)	0.015	0.025
	Volumul total al porilor (Desorbție) (cm <sup>3</sup> /g)	0.2	0.4
Dimensiunea de pori	Dimensiunea medie a porilor (Absorbție) (nm)	18.8	13.6
	Dimensiunea medie a porilor (Desorbție) (nm)	24.5	22.6
	Diametrul mediu al porilor (Absorbție) obținut prin metoda BJH (nm)	13.8	18.23
	Diametrul mediu al porilor (Desorbție) obținut prin metoda BJH	13.2	16.66
Dimensiunea particulelor (nm)		102	83.37

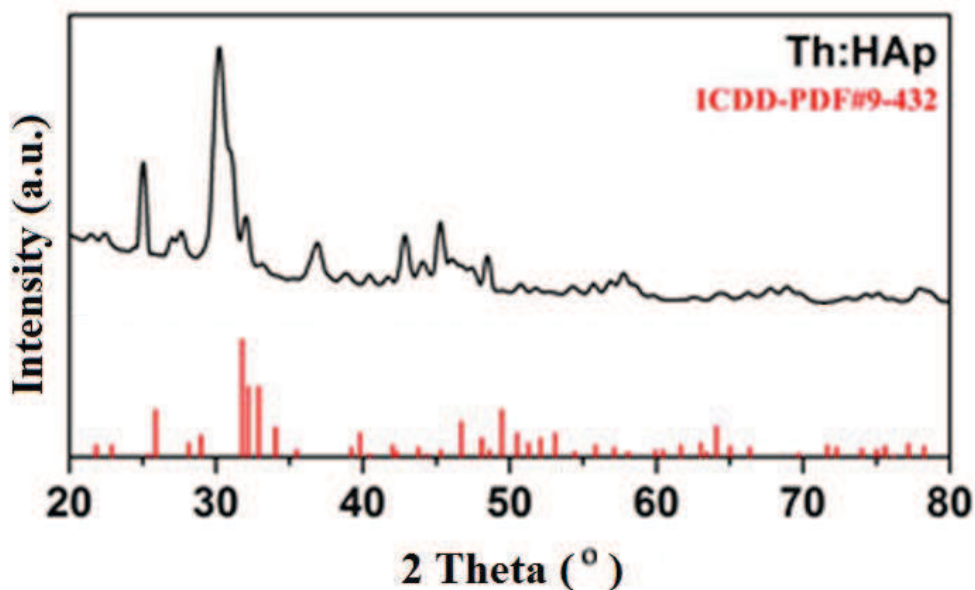
## III.2. Caracterizarea materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remedierea mediului

### III.2.1. Difracția de raze X (DRX)

Reprezentarea comparativă a spectrelor DRX experimentale ale nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS (MTh:HAp) și hidroxiapatită /TEOS (Th:HAp) sub forma de pulbere este redată în Figurile III.9-III.10 [10-11].



**Figura III.9:** Spectrele DRX al probelor de tip MTh:HAp și liniile de difracție caracteristice hidroxiapatitei pure (ICDD-PDF 9-432)[10].



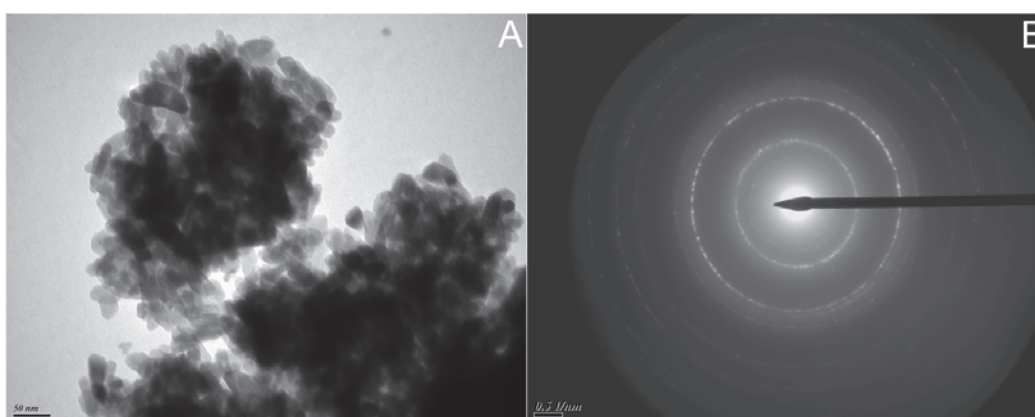
**Figura III.10:** Spectrele DRX al probelor de tip Th:HAp și liniile de difracție caracteristice hidroxiapatitei pure (ICDD-PDF 9-432)[11].

Liniile caracteristice hidroxiapatitei pure cu structura hexagonală (ICDD-PDF 9-432) sunt, de asemenea, prezentate în Figurile III.9 și III.10. Spectrele de raze X obținute evidențiază maximele de difracție caracteristice structurii hexagonale a hidroxiapatitei,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (ICDD-PDF nr. 9-432).

Putem menționa faptul că în spectrele de difracție asociate celor două probe (MTh:HAp, Th:HAp) nu au fost observate maxime suplimentare asociate unor faze secundare. Aceste rezultate confirmă formarea hidroxiapatitei atât în matrice de methyltrimetoxisilan cât și în matrice de tetraetilortosilicat.

### III.2.2. Microscopie electronică în transmisie (MET)

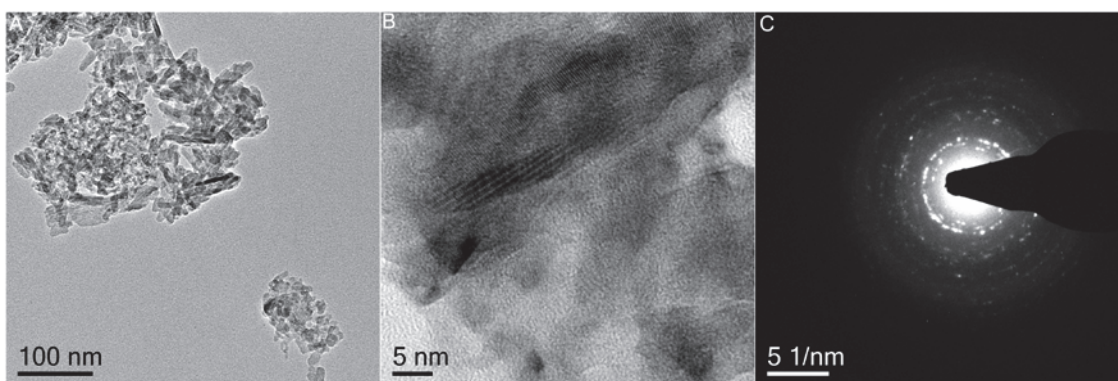
Imaginea MET și difracția de electroni pe arie selectată-DEAS a compozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS (MTh:HAp) sunt prezentate în Figura III.11. A-B.



**Figura III.11:** Imagine MET (A) și difracție de electroni pe arie selectată-DEAS (B) pentru pulberile de MTh:HAp.

Din aceasta imagine se poate observa că particulele au forma elipsoidală și dimensiune la scara nanometrică. Difrakția de electroni prezentată în Figura III.11.B arată o structură caracteristică hidroxiapatitei hexagonale. Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute prin difracție de raze X.

Morfologia și dimensiunea particulelor compozitelor de tip hidroxiapatită /TEOS (Th:HAp) a fost, de asemenea observată prin MET (Figura III.12.A). Ca și în cazul compozitelor de tip MTh:HAp forma particulelor compozitelor Th:HAp este elipsoidală. Dimensiunile particulelor (Th:HAp) sunt sub 100 de nanometri.



**Figura III.12:** *Imagine MET (A), imagine de microscopie la rezoluție înaltă (B) și difracție de electroni pe arie selectată-DEAS (C) pentru pulberile de Th:HAp.*

Atât microscopia de înaltă rezoluție cât și difracția de electroni au arătat că structura compozitelor Th:HAp este hexagonală și corespunde hidroxiapatitei. Imagini de microscopie de înaltă rezoluție și difracție de electroni corespunzătoare compozitelor Th:HAp sunt prezentate în Figura III.12.B-C.

Rezultatele obținute prin MET vin să confirme rezultatele obținute în urma studiilor de difracție de raze X. Atât rezultatele DRX cât și MET pun în evidența faptul că matricea în care particulele de hidroxiapatită au fost înglobate nu influențează structura și morfologia acestora [4].

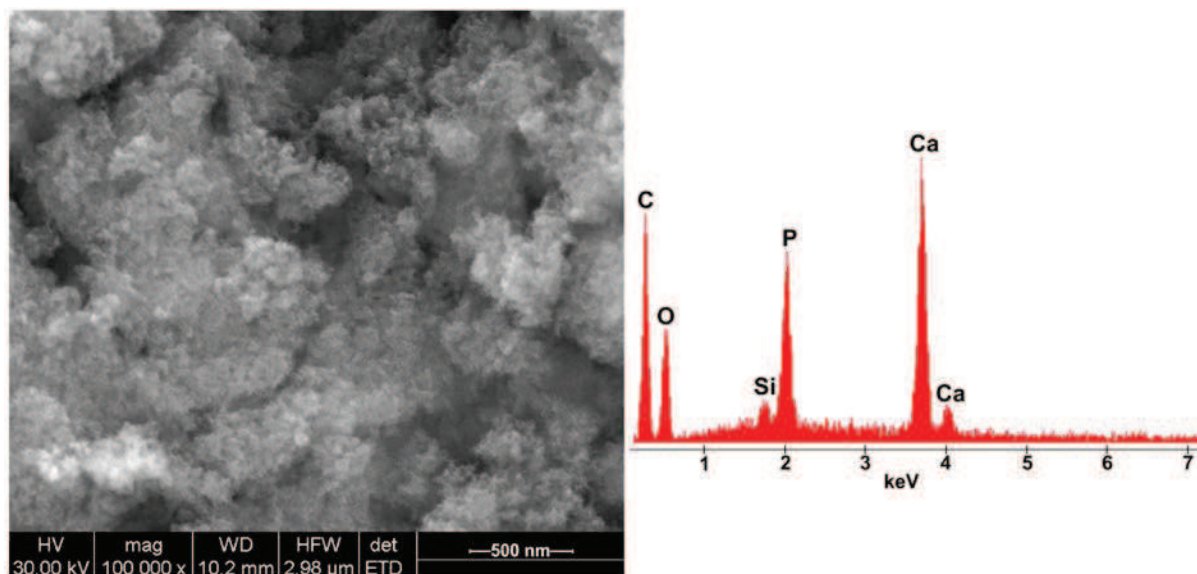
### III.2.3. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Imaginea MEB și spectrul EDX al nanocompozitelor de tip hidroxiapatită/MTEOS sunt prezentate în Figura III.13. După cum se poate vedea în imaginea MEB, particulele de hidroxiapatită înglobate în MTEOS au dimensiuni nanometrice. În spectrul EDX sunt prezente atât elementele constituente ale hidroxiapatitei (calciu (Ca), fosfor (P) oxigen (O)) cât și siliciul (Si).

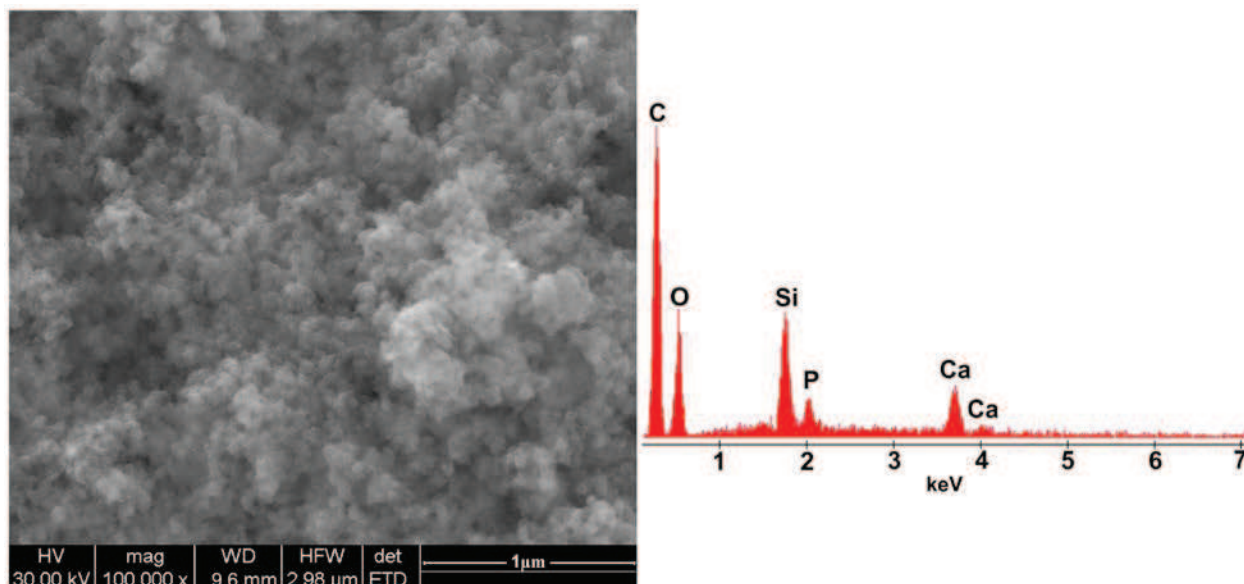
Figura III.14. prezintă imaginea MEB și spectrul EDX pentru nanocompozitele de tip hidroxiapatită /TEOS. Imaginea MEB prezintă particule cu morfologie uniformă și dimensiuni nanometrice. În spectrul EDX sunt prezente elementele constituente ale hidroxiapatitei (calciu (Ca), fosfor (P) oxigen (O)) cât și siliciul care este elementul constituent al matricii de TEOS.

Maximele corespunzătoare liniilor Ca K, P K, O K în cele două spectre EDX au fost identificate în jurul valorilor 3.69, 2.01 și 0.52 keV. De asemenea, maximul corespunzător liniei Si K s-a observat la aproximativ 1.74 keV. Valorile găsite sunt în acord cu „Energy table for EDS analysis” [12].





**Figura III.13:** Micrografia MEB și spectrul EDX pentru pulberile de MTh:HAp.



**Figura III.14:** Micrografia MEB și spectrul EDX pentru pulberile de Th:HAp.

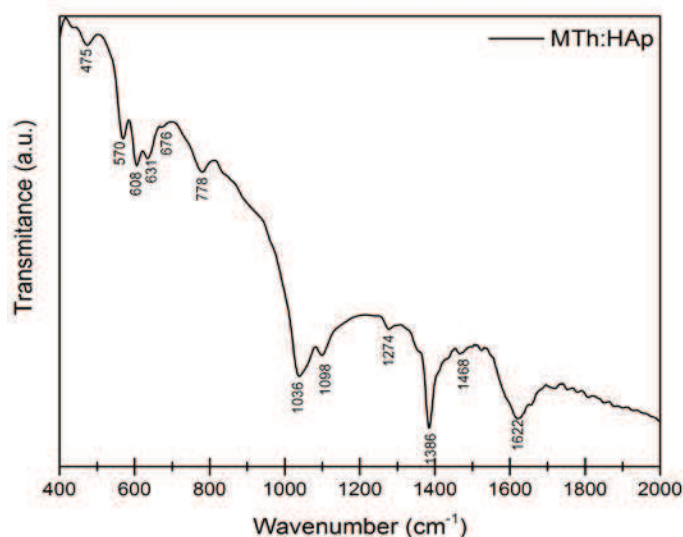
Observațiile făcute prin microscopie electronică de baleiaj confirmă rezultatele obținute prin DRX și MET. Cele două probe obținute în laborator prezintă dimensiuni nanometrice și forma elipsoidală.

#### III.2.4. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR)

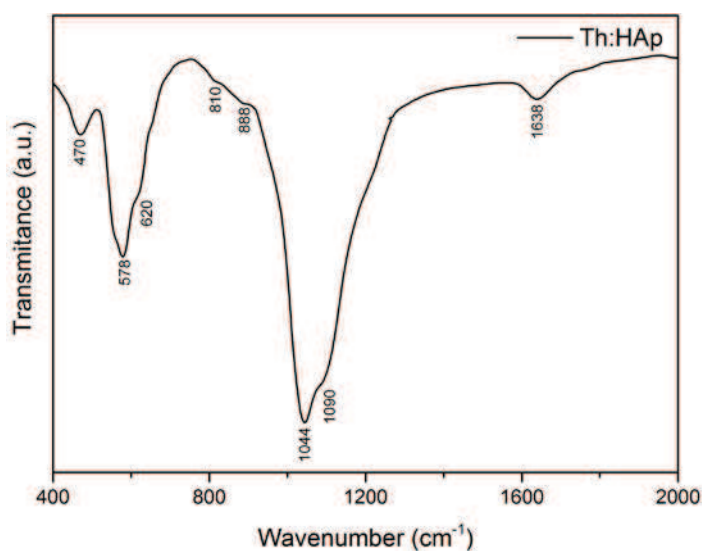
Spectrele de spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier înregistrate în transmisie pentru probele MTh:HAp și Th:HAp sunt prezentate în Figura III.15 și Figura III.16.

Spectrele obținute pun în evidență prezența modurilor de vibrație corespunzătoare grupărilor fosfat și hidroxil pentru toate probele investigate. Benzile specifice grupărilor

fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) au fost observate în intervalele  $530\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  și  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  [10]. Banda de la  $475\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită modului de vibrație  $\nu_2$  al grupării fosfat. În acord cu Gibson și colab. [13] încorporarea siliciului în rețeaua hidroxiapatitei afectează spectrele FTIR ale HAp prin deformări ale benzilor vibraționile corespunzătoare P-O. Mai mult, atât Karakassides și colaboratorii. [14] cât și Bogya și colaboratori [15] în studiile lor anterioare au arătat că deformarea spectrelor este cauzată de vibrațiile de întindere atribuite legăturilor Si-O-Si care ar trebui să apară în intervalul cuprins între  $950$  și  $1200\text{ cm}^{-1}$ [10].



**Figura III.15:** *Spectrul FT-IR obținut pentru pulberile de MTh:HAp [10].*



**Figura III.16:** *Spectrul FT-IR obținut pentru pulberile de Th:HAp [11].*

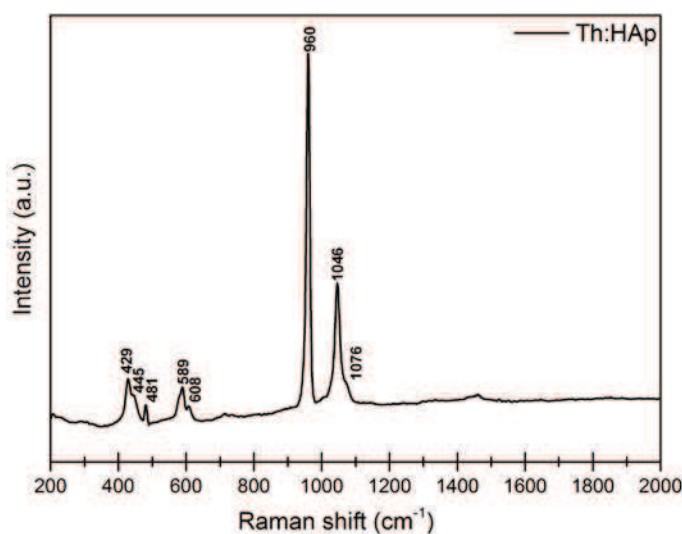
Întrucât grupările fosfat sunt prezente în intervalul  $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , benzile asociate legăturilor Si-O-Si nu pot fi observate [10].

În cazul spectrelor FTIR pentru nanocompozitele de tip hidroxiapatită /TEOS (Th:HAp), benzile specifice grupărilor fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) caracteristice structurii

hidroxiapatitei pot fi observate la  $578\text{ cm}^{-1}$ ,  $1044\text{ cm}^{-1}$  și  $1090\text{ cm}^{-1}$  [11]. Benzile vibraționale (de întindere și de încovoiere) atribuite legăturilor Si-O-Si sunt prezente în regiunile spectrale  $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Pe de altă parte, benzile de întindere și de încovoiere ale grupării  $\text{SiO}_4$  se suprapun cu benzile asociate grupărilor  $\text{PO}_4^{3-}$  [11].

### III.2.5. Spectroscopie Raman

Pentru o bună corelare a rezultatelor, probele MTh:HAp și Th:HAp au fost investigate și prin spectroscopie Raman. Spectrele Raman ale celor două probe analizate prezintă benzi de vibrație caracteristice grupării  $\text{PO}_4^{3-}$  specifice hidroxiapatitei pure [10-11]. Spectrul Raman al probelor Th:HAp este prezentat în Figura III.17.



**Figura III.17:** *Spectrul Raman al pulberii Th:HAp.*

Banda prezentă la  $960\text{ cm}^{-1}$  este asociată modurilor  $\nu_1$  de vibrație ale  $\text{PO}_4^{3-}$  (alungire simetrică a legăturilor P-O). Benzile de vibrație prezente la  $429\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) și  $481\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) sunt atribuite legăturilor O-P-O iar cele de la  $1046\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) și  $1076\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) pot fi atribuite alungirii asimetrice a legăturilor P-O ( $\nu_3$ ). Benzile de vibrație de la  $589\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), sunt datorate legăturilor O-P-O [11].

### III.2.6. Adsorbție-Desorbție de gaz (BET)

Studii de adsorbție-desorbție de gaz au fost realizate pentru a determina suprafața specifică, volumul de pori, dimensiunea porilor cât și dimensiunea particulelor. Suprafețele specifice ale probelor studiate au fost calculate conform metodelor BET (Brunauer, Emmet, Teller), Langmuir și t-plot (Harkins & Jura). În Tabelul III.3. sunt redate valorile suprafețelor specifice ale probelor de MTh:HAp și Th:HAp.

Rezultatele din Tabelul III.3. pun în evidență influența methyltrimetoxisilan-ului și a tetraetoxisilan-ului asupra suprafeței specifice a nanoparticulelor de hidroxiapatită. Rezultatele prezente în tabelul III.3. arată că suprafața specifică crește în cazul probei Th:HAP.



**Tabel III.3:** Suprafețele specifice ale probelor studiate calculate conform metodelor BET (Brunauer, Emmet, Teller), Langmuir și t-plot (Harkins & Jura).

Proba	Suprafața specifică BET (m <sup>2</sup> /g)	Suprafața specifică Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	t-plot (m <sup>2</sup> /g)
MTh:HAp	98.75	102.27	115.40
Th:HAp	112.90	167.72	130.46

Aria de suprafață a porilor, volumul de pori, dimensiunea porilor și dimensiunea particulelor calculate în urma măsurătorilor de adsorbție/desorbție de gaz sunt prezentate în Tabelul III.4.

**Tabel III.4.** Aria suprafeței de pori, volumul de pori, dimensiunea de pori și dimensiunea particulelor pentru probele MTh:HAp și Th:HAp obținute prin metoda BET.

		MTh:HAp	Th:HAp
Aria suprafeței cumulative a porilor (Adsorbție) obținută prin metoda BJH (m <sup>2</sup> /g)		154.63	142.83
Aria suprafeței cumulative a porilor (Desorbție) obținută prin metoda BJH (m <sup>2</sup> /g)		174.96	154.46
Volum de pori	Volumul total al porilor (Desorbție) (cm <sup>3</sup> /g)	0.04	0.63
Dimensiunea de pori	Dimensiunea medie a porilor (Absorbție) (nm)	1.58	22.3
	Diametrul mediu al porilor (Absorbție) obținut prin metoda BJH (nm)	15.66	14.19
	Diametrul mediu al porilor (Desorbție) obținut prin metoda BJH	17.68	16.34
Dimensiunea particulelor (nm)		60.76	55.38

### III.3. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb<sup>2+</sup> ale materialelor ceramice cu aplicații în remedierea mediului

Una dintre problemele majore de interes actual cu care se confruntă domeniul sănătății publice la nivel global este contaminarea apelor și solurilor cu diferite metale grele. Aceste metale grele nu sunt biodegradabile, și au tendința de a se acumula în organismele vii, determinând astfel tulburări ale diferitelor funcții și cauzând boli grave [11, 16-17]. Cercetătorii din întreaga lume și-au îndreptat atenția către găsirea unor noi metode de depoluare eficiente și puțin costisitoare.

Considerat unul dintre cele mai nocive elemente, plumbul (Pb) este un metal greu foarte toxic care se găsește în scoarța terestră [11,18]. În acest context, numeroși cercetători și-au concentrat atenția asupra dezvoltării unor metode de îndepărtare a metalelor grele din apele reziduale. Printre metodele folosite în prezent, se pot enumera precipitarea chimică, filtrarea cu membrana, schimbul de ioni și adsorbția. Dintre toate aceste metode, cea mai des utilizată este adsorbția ionilor de metale grele din soluții

apoase cu ajutorul unor materiale rentabile. Studii anterioare au arătat ca Apatitele sunt capabile de a înlătura cu succes plumbul din soluții apoase [11, 19-23].

#### Experimente de îndepărtare a ionilor de $Pb^{2+}$ din soluții apoase

Capacitatea de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  de către pulberile C-HAp, N-HAp, MTh:HAp, Th:Hap și DHAP a fost investigată prin experimente de lot și prin monitorizarea concentrației de  $Pb^{2+}$  în soluții apoase. Pentru efectuarea acestor experimente, 5 g de pulbere pentru fiecare probă a fost pusă în 500 ml soluție apoasă cu diferite concentrații de  $Pb^{2+}$  și valori ale pH-ului, în acord cu S.H. Jang et al. [24]. Concentrațiile inițiale de ioni de  $Pb^{2+}$  în soluțiile apoase au fost alese în intervalul 0.1-0.9 g·L<sup>-1</sup>. Aceste soluții inițiale s-au obținut prin dizolvarea nitratului de plumb [ $Pb(NO_3)_2$ ] în apă deionizată. Valorile pH-ului pentru soluțiile apoase inițiale cu o concentrație de  $Pb^{2+}$  controlat au fost ajustate la 3 și la 6 prin adăugarea unei cantități mici de soluție standard 0,1 M HCl. Pentru toate experimentele soluția finală a fost amestecată continuu timp de 24 h la temperatura camerei. După 24 h de ore soluțiile au fost centrifugate, iar pulberile recuperate au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic. Concentrația de ioni de  $Pb^{2+}$  rămasă în soluții după interacția acestora cu pulberile C-HAp, N-HAp, MTh:HAp, Th:Hap și DHAP, a fost, de asemenea, determinată.

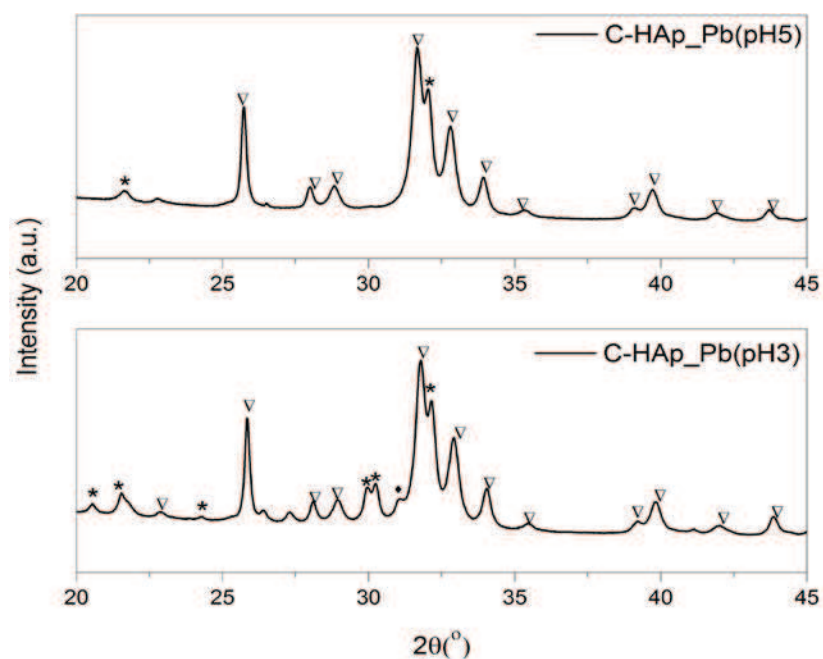
#### III.3.1. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială utilizate pentru îndepărtarea ionilor de $Pb^{2+}$ din soluții apoase

Caracterizarea materialelor ceramice utilizate pentru îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase s-a realizat prin difracție de raze X (DRX) și microscopie electronică în transmisie (MET) pentru a pune în evidență structura, forma și dimensiunea particulelor. Informații privind morfologia nanoparticulelor s-au obținut și prin microscopie electronică de baleiaj (MEB). Fenomenele de adsorbție au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și spectroscopie Raman. Evaluarea eficienței acestor tipuri de materiale în îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase s-a efectuat cu ajutorul spectroscopiei de absorbție atomică în flacără.

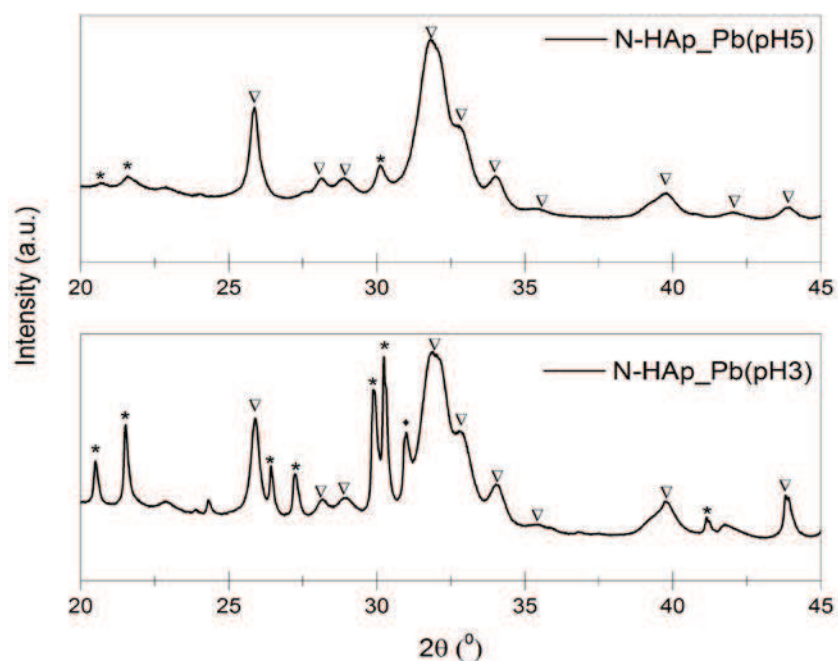
##### i. Difracție de raze X (DRX)

Spectrele de difracție de raze X ale probelor de hidroxiapatită comercială (C-HAp) și hidroxiapatită la scara nanometrică (N-HAp) după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 (C-Hap\_Pb(pH3), N-Hap\_Pb(pH3)) și la pH 5 (C-HAp\_Pb(pH5), N-Hap\_Pb(pH5)) sunt prezentate în Figurile III.18 și III.19. În urma adsorbției ionilor de plumb probele C-HAp devin C-HAp\_Pb(pH3) și C-HAp\_Pb(pH6).

Spectrele de difracție pentru C-HAp\_Pb(pH3) și C-HAp\_Pb(pH6) au arătat că structura pulberile obținute după efectuarea experimentelor de înlăturare a ionilor de  $Pb^{2+}$  a constat într-un amestec de faze  $Ca_{5.5}Pb_{4.5}(PO_4)_6(OH)_2$  (\*) și hidroxiapatită  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (∇). În cazul pulberilor de C-HAp\_Pb(pH3) se observă, de asemenea, apariția în cantitate mică a β-TCP (♦).



**Figura III.18:** Spectrele de difracție de raze X ale probelor C-HAp după adsorpția de plumb din soluții la pH diferit: sus pH 5 (C-HAp\_Pb(pH5)); jos pH 3 (C-HAp\_Pb(pH3)).



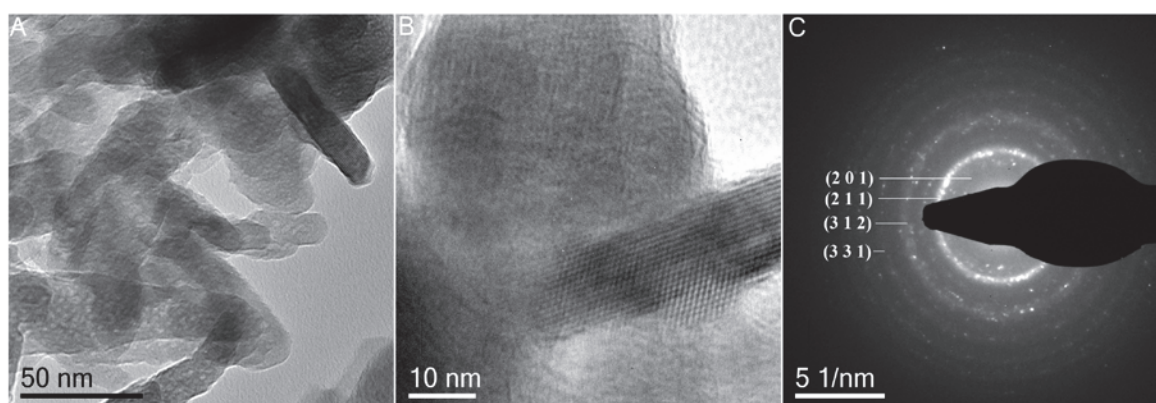
**Figura III.19:** Spectrele de difracție de raze X ale probelor N-HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH diferit: sus pH 5 (N-HAp\_Pb(pH5)); jos pH 3 (N-HAp\_Pb(pH3)).

În Figura III.19. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale probelor de hidroxiapatită la scara nanometrică obținută prin coprecipitare (N-HAp) după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3, N-HAp\_Pb(pH3) și la pH 5, N-HAp\_Pb(pH5).

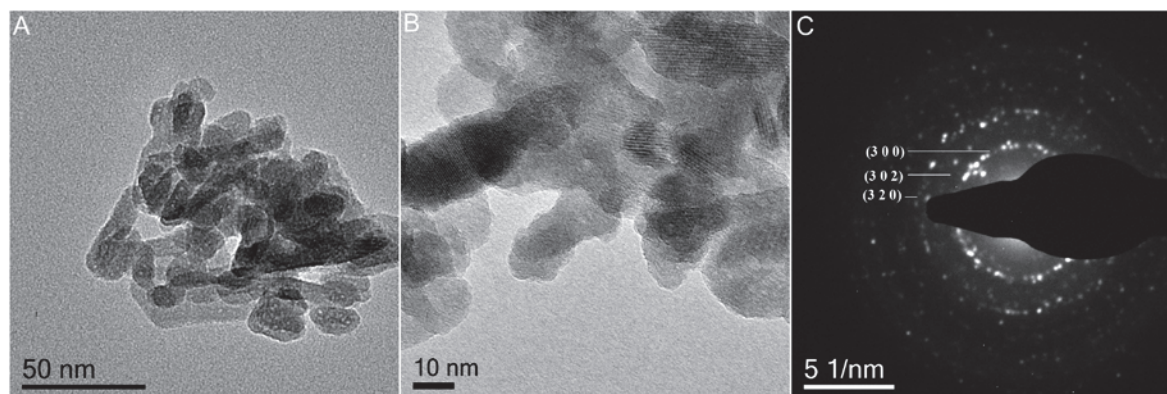
Spectrele de difracție obținute pentru pulberile de hidroxiapatită la scara nanometrică după adsorbție de plumb prezintă o structură formată dintr-un amestec de faze  $\text{Ca}_{5.5}\text{Pb}_{4.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (\*) și hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (∇). Mai mult decât atât pe lângă cele două faze menționate anterior, în cazul pulberilor de N-HAp\_Pb(pH3) se observă apariția unei noi faze care este caracteristică  $\beta$ -TCP (♦).

## ii. Microscopie electronică în transmisie (MET)

Imaginea de microscopie (MET), imaginea de microscopie la rezoluție înaltă cât și difracția de electroni pentru pulberile de C-HAp și N-HAp, după efectuarea experimentelor de adsorbție de ioni de plumb, sunt prezentate în Figurile III.20. și III.21.



**Figura III.20:** Imagine MET (A), imagine de microscopie de înaltă rezoluție –HRTEM (B) și difracție de electroni pe arie selectată - DEAS (C) pentru proba C-HAp(pH3).



**Figura III.21:** Imagine MET (A), imagine de microscopie de înaltă rezoluție –HRTEM (B) și difracție de electroni pe arie selectată-DEAS (C) pentru ale probelor de N-HAp\_Pb(pH3).

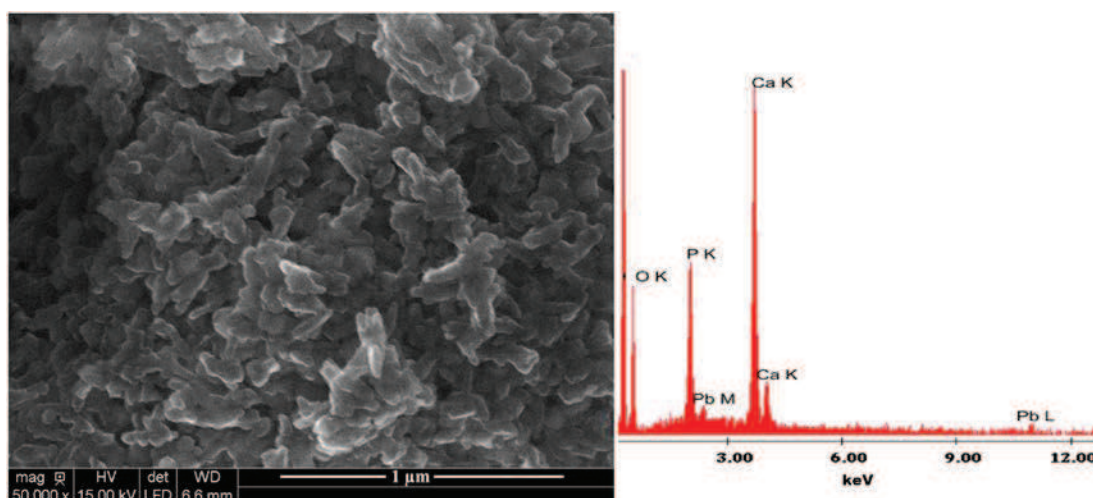
Figurile de microscopie electronică pun în evidență faptul că pulberile prezintă o morfologie fusiformă (observată de obicei în cazul pulberilor de HAp obținute prin metoda coprecipitarii) [25]. De asemenea, se poate observa că particulele au dimensiuni nanometrice.

Imaginile MET permit observarea formării unor noi faze. Această nouă fază a fost pusă în evidență prin prezența unor particule cu forma aplatizată. Pe de altă parte imaginile de microscopie electronică la rezoluție înaltă cât și difracția de electroni confirmă formarea unei structuri cristaline.

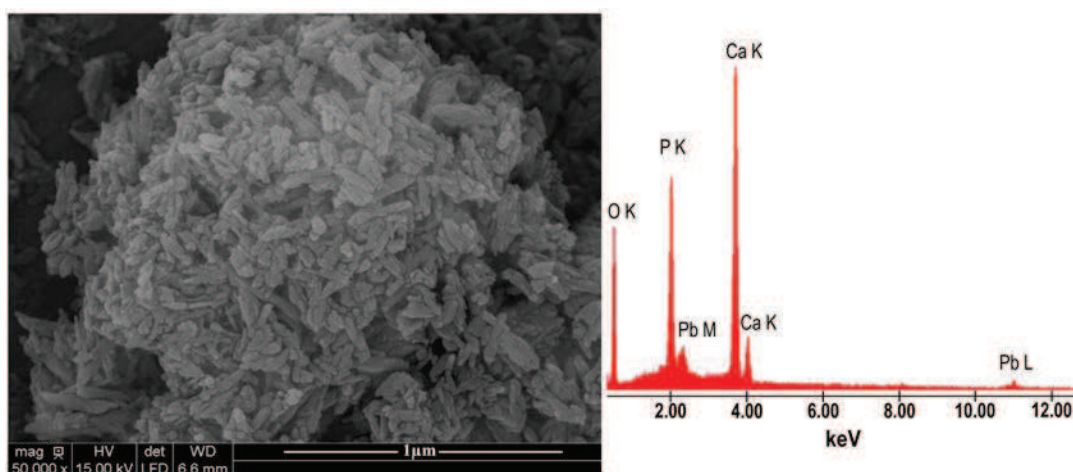


### iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Microscopia electronică de baleiaj (MEB) a fost utilizată pentru caracterizarea morfologiei și compoziției elementare a pulberilor sintetizate în urma experimentelor de îndepărtare a plumbului. În Figurile III.22. și III.23. sunt prezentate micrografiile MEB și spectrele EDX ale probelor C-Hap și N-HAp, după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3. Imaginile prezentate arată incorporarea plumbului în structura probelor de C-Hap și N-HAp. Micrografiile MEB ale probele C-HAp\_Pb(pH3) și N-HAp\_Pb(pH3) evidențiază formarea unor aglomerări cu forme elipsoidale sau asemănătoare unor tije. Acestea au putut fi observate atunci când concentrația de ioni  $Pb^{2+}$  din soluțiile apoase a fost de  $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura III.22:** Micrografia MEB și spectrul EDAX pentru pulberile de C-HAp\_Pb(pH3).



**Figura III.23:** Micrografia MEB și spectrul EDX pentru pulberile de N-HAp\_Pb(pH3).

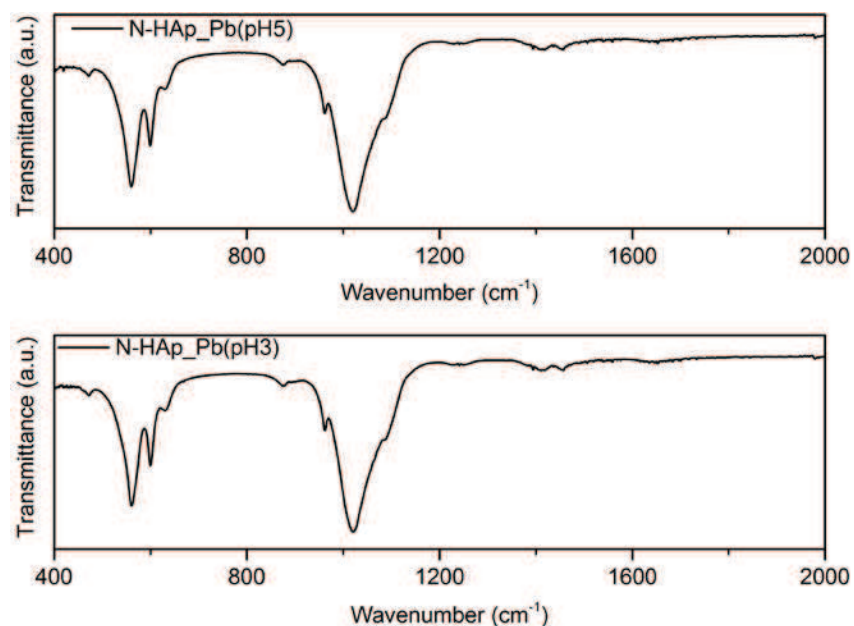
Analiza EDX indică faptul că principalele componente ale probelor sunt calciu (Ca), fosfor (P), siliciu (Si) și oxigen (O). Prezența plumbului (Pb) în probele studiate este, de

asemenea, observată. Rezultatele obținute prin MEB și EDX vin să confirme rezultatele obținute în urma studiilor DRX și TEM.

#### iv. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR)

Informații despre grupările funcționale prezente în pulberile de hidroxiapatită comercială și nanometrică (C-HAp și N-HAp) după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase au fost obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier. Benzile de vibrație caracteristice structurii hidroxiapatitei au fost prezente în spectrele tuturor probelor analizate.

În Figura III.24. sunt prezentate spectrele FTIR ale pulberilor de hidroxiapatită nanometrică obținute în urma experimentelor de îndepărtare a ionilor  $Pb^{2+}$ .



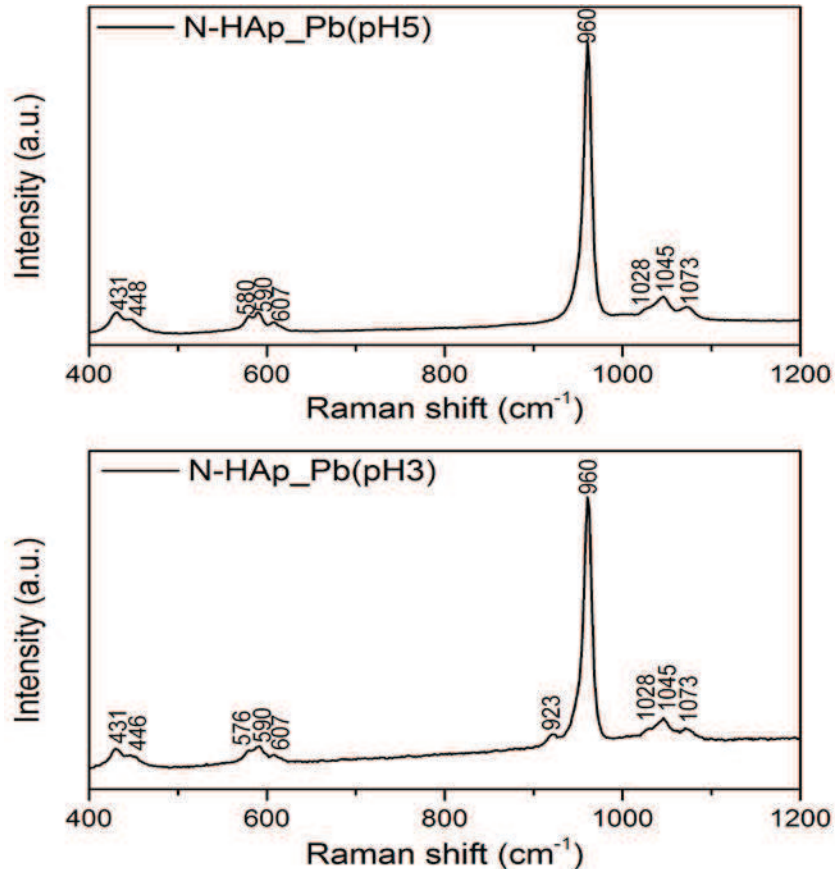
**Figura III.24:** Spectrele FTIR ale probelor N-HAp\_Pb(pH3) și N-HAp\_Pb(pH5).

Benzile specifice grupărilor fosfat ( $PO_4^{3-}$ ) caracteristice structurii hidroxiapatitei pot fi observate în cazul probelor N-HAp\_Pb(pH3) și N-HAp\_Pb(pH5) la  $472\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  [2-5]. Banda de la  $960\text{ cm}^{-1}$  poate fi asociată modului de întindere simetric nedegenerat  $\nu_1$  al legăturii P-O. Benzile vibraționale de la  $602\text{ cm}^{-1}$  și  $560\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrației  $\nu_4$  triplu degenerate ale legăturii O-P-O, iar banda de la  $472\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrației de întindere  $\nu_2$  a legăturii O-P-O.

#### v. Spectroscopie Raman

Studii de spectroscopie Raman au fost, de asemenea, realizate pentru a pune în evidență legăturile specifice grupărilor  $PO_4^{3-}$  cât și incorporarea plumbului în structura hidroxiapatitei (C-HAp, N-HAp). În Figura III.25. sunt prezentate spectrele Raman înregistrate pentru pulberile de hidroxiapatită nanometrică, N-HAp, după interacția acestora cu o soluție conținând  $900\text{ mg}$  de  $Pb/L$  la pH 5 N-HAp\_Pb(pH5) și la pH 3 N-HAp\_Pb(pH3).





**Figura III.25:** Spectre Raman ale probelor N-HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 N-HAp (Pb\_pH3) și la pH 6 N-HAp (Pb\_pH6).

După cum se poate observa din spectrele Raman atât pulberile de N-HAp\_Pb(pH5) cât și pulberile N-HAp\_Pb(pH3) prezintă benzile de vibrație caracteristice grupării  $\text{PO}_4^{3-}$  apatice [26]. Astfel, banda prezentă la  $960 \text{ cm}^{-1}$  este asociată modurilor de vibrație interne ale  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ , (alungire simetrică a legăturilor P-O). Benzile de vibrație de la  $431 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) și  $448 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) sunt atribuite legăturilor O-P-O iar cele de la  $1045 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) și  $1073 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) pot fi atribuite alungirii asimetrice a legăturii P-O ( $\nu_3$ ), în timp ce benzile de vibrație de la  $580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $590 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) și  $607 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), sunt datorate legăturii O-P-O [26].

III.3.2. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu utilizate pentru îndepărtarea ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din soluții apoase

Una dintre problemele majore de mediu este reprezentată de contaminarea la nivel global cu elemente potențial toxice (EPT). Plumbul a fost utilizat pe scară largă în domeniul industrial, pentru baterii pe bază de plumb, muniție, vopsele și materiale de construcție [10, 27-29]. Având în vedere comportamentul lor non-biodegradabil și incapacitatea lor de a fi metabolizate sau descompuse, EPT ca Pb, Cu, Cd, Zn și Hg sunt principalele surse de contaminare a solului și a apelor subterane sau de suprafață.

Acumularea progresivă a acestora în corpul uman poate provoca probleme de sănătate semnificative, inducând boli cronice, care netratate, pot duce la o moarte dureroasă. Unul dintre cele mai periculoase elemente din marea varietate de EPT este plumbul. Datorită proprietăților sale unice, cum ar fi rezistența la coroziune, maleabilitate și slaba conductibilitate, acesta a fost folosit încă din antichitate pentru numeroase aplicații regăsindu-se în conducte, ceramică, pigmenți [30].

De-a lungul timpului, a devenit tot mai clar că expunerea la plumb pentru o perioadă lungă de timp poate provoca multe probleme de sănătate, afectând sistemele: reproducător, nervos, gastro-intestinal, imunitar, renal, cardiovascular, scheletic și muscular [30-31]. În plus, plumbul afectează procesul de dezvoltare [30-31]. Recent, Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului (IARC) a inclus plumbul împreună cu compușii săi anorganici (IACR 2006) în lista de posibili carcinogeni la om (IARC, 1987) [30]. Prin urmare, cercetătorii din întreaga lume s-au concentrat asupra dezvoltării unor metode noi și îmbunătățite pentru eliminarea EPT din diferite sectoare de mediu, cum ar fi solul și apele. În prezent, pentru depoluarea apei sunt utilizate diferite metode, cum ar fi precipitarea chimică [32-33], nano-filtrarea [32-34], osmoza inversa [32-35] și adsorbția [32, 36-38]. În ultimele decenii, o atenție majoră a fost acordată unui material special, hidroxiapatita (HAP)  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , ca urmare a proprietăților sale remarcabile. Se știe că hidroxiapatita este principalul constituent anorganic din oase, dinți, și o sursă naturală de fosfat, ceea ce o face un bun candidat pentru a fi utilizată în domeniul medical pentru multiple aplicații ortopedice, dentare și maxilo-faciale. Pe de altă parte, HAp, are o capacitate mare de sorbție pentru actinide și metale bivalente [39-40]. Mai mult, studiile anterioare au arătat o capacitate sporită de eliminare a ionilor bivalenți din soluții apoase și soluri contaminate [41-51]. Pentru îndepărtarea EPT din medii poluate de către HAp sintetică au fost raportate mecanisme diferite, cum ar fi schimbul de ioni [14-15] și substituirea ionilor de Ca în HAp de către ionii metalelor [14, 39, 52]. Pentru a îmbunătăți capacitatea de adsorbție, s-a arătat că există mai multe elementele caracteristice care trebuie luate în considerare, printre care tipul de metal bivalent, proprietățile fizico-chimice ale HAp, concentrația metalului, pH-ul soluției, etc [53-55].

În cadrul acestui subcapitol cercetarea noastră s-a axat, pe de o parte, pe obținerea de compozite pe baza de hidroxiapatită acoperită cu MTEOS (MTh:HAp) la scara nanometrică și de a investiga îndepărtarea ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase folosind probele MTh:HAp pentru diferite pH-uri ale soluției. Analiza morfologică și compozițională a MTh:HAp a fost realizată prin difracție de raze X (DRX), spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR) și microscopie electronică de baleiaj (MEB) cuplata cu spectrometrie de dispersie de energie cu raze X (EDX).

Pe de altă parte, un alt obiectiv al acestui studiu a fost acela de a obține și caracteriza un nou material poros pe baza de tetraetilorthosilicat (TEOS) și hidroxiapatită (Th:HAp) și de a studia eficiența acestuia în îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  din soluții apoase.

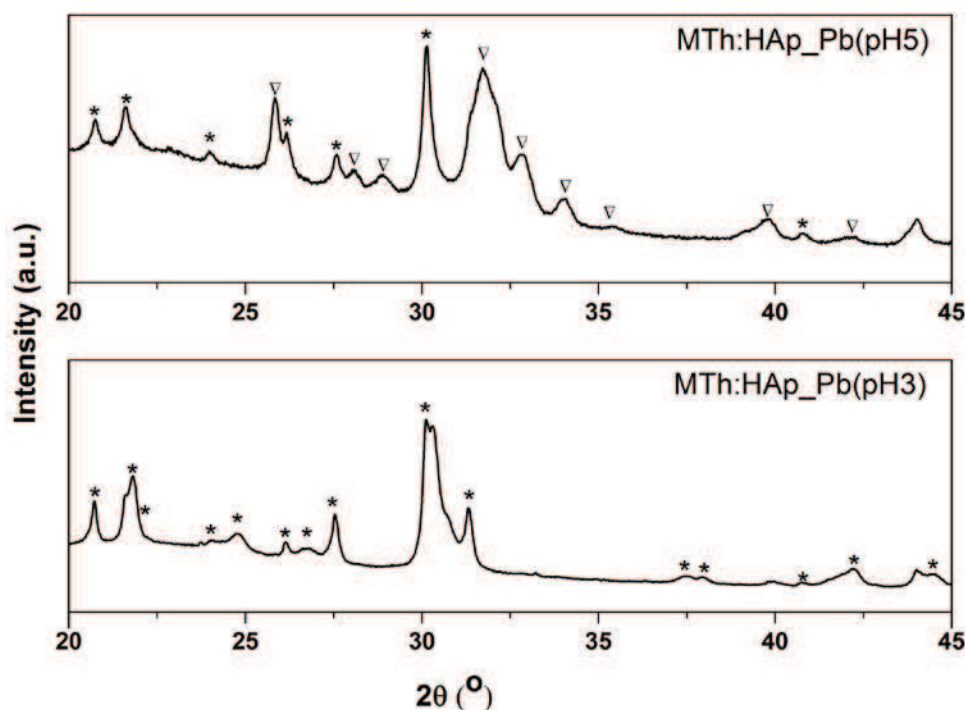
Mai mult decât atât, pulberile de Th:HAp obținute în urma experimentelor de îndepărtare a ionilor  $Pb^{2+}$  din mediile apoase contaminate au fost studiate prin microscopie electronică de baleiaj (MEB), microscopie electronică în transmisie (MET) și prin intermediul spectroscopiei în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR).

Un alt obiectiv a fost acela de a investiga îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  din soluții apoase cu diferite valori ale pH-ului cu ajutorul nano-pulberilor Th:HAp. [11].

III.3.2.1. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS utilizate pentru îndepărtarea ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase

i. Difracție de raze X (DRX)

Figura III.26. prezintă spectrele de difracție cu raze X ale pulberii de hidroxiapatită MTh:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 MTh:HAp\_Pb(pH3) și la pH 5 MTh:HAp\_Pb(pH5).



**Figura III.26:** Spectrele de difracție de raze X ale probelor MTh:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 MTh:HAp\_Pb(pH3) și la pH 5 MTh:HAp\_Pb(pH5);  $Pb:Ca_{2.5}Pb_{7.5}(PO_4)_6(OH)_2$ ,  $Pb_2Ca_4(PO_4)_2(SiO_4)$  (\*) și hidroxiapatită  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (∇)[10].

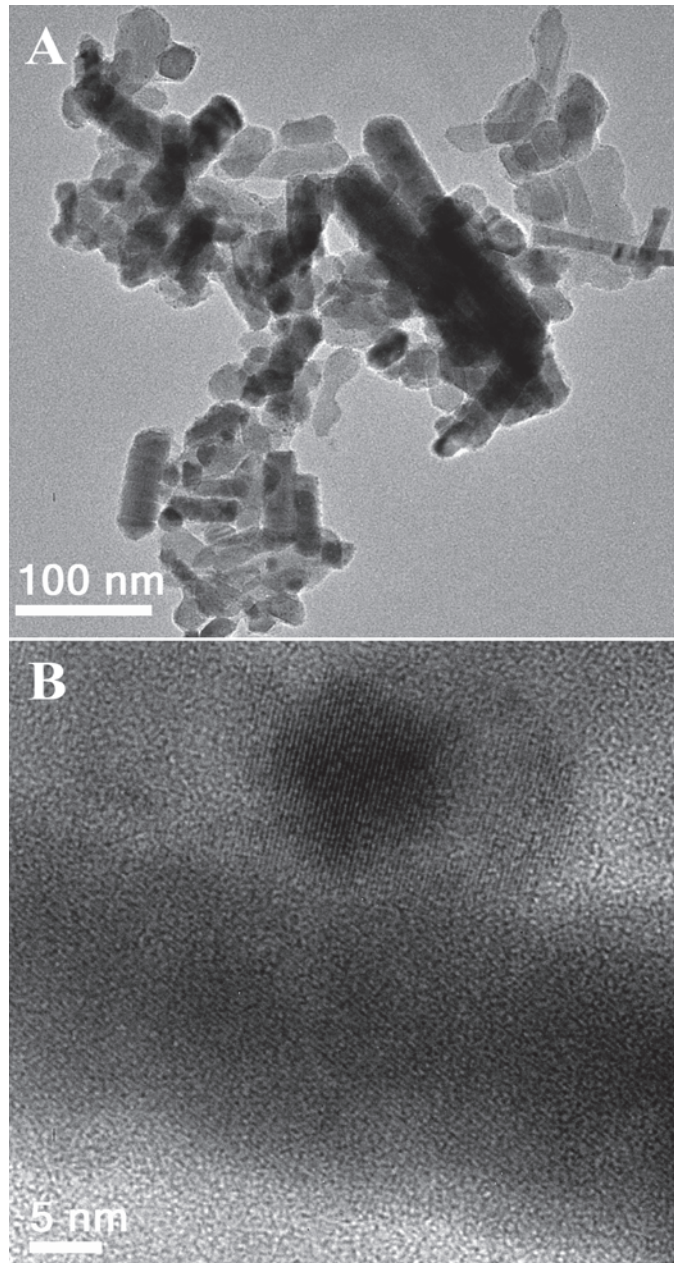
Compozitele pe bază de hidroxiapatită acoperită cu metiltrimetoxisilan (MTh:HAp) după adsorbția ionilor de plumb se transformă în MTh:HAp\_Pb ca urmare a unei reacții de schimb cationic [10, 56]. Spectrele de difracție pentru MTh:HAp\_Pb(pH3) și MTh:HAp\_Pb(pH5) au arătat că pulberile obținute după efectuarea experimentelor de înlăturare a ionilor de  $Pb^{2+}$  au fost un amestec de două faze,  $Ca_{2.5}Pb_{7.5}(PO_4)_6(OH)_2$  și  $Pb_2Ca_4(PO_4)_2(SiO_4)$  (\*).

În studiile anterioare privind înlăturarea ionilor de plumb din soluții apoase folosind sticla fosfosilicată, Cheol Kim Y. și colaboratorii [57] au arătat că, atunci când sticla reacționează cu soluția conținând ioni de  $Pb^{2+}$  la pH 3 și la pH 5, se formează numai cristale de  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Pe de altă parte, Fan Zhang și colaboratorii [58], în studiul lor recent privind imobilizarea eficientă și selectivă a ionilor de  $Pb^{2+}$  din ape reziduale puternic acide au arătat că pulberile rezultate au fost un amestec de SrHAp,  $PbHPO_4$  și  $Pb_5(PO_4)_3(OH)$ . Fan Zhang și colaboratorii [58] în studiul realizat pentru înlăturarea ionilor de plumb au folosit hidroxiapatita dopată cu stronțiu sub formă de tije la scara nanometrică. În cazul experimentelor efectuate în cadrul studiului nostru, spectrele de difracție pentru MTh:HAp\_Pb(pH3) și MTh:HAp\_Pb(pH5) au arătat că acestea sunt un

amestec de compuși pe baza de Pb:  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (\*) și hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ( $\nabla$ ) [10].

ii. Microscopie electronică în transmisie (MET)

În Figura III.27. sunt prezentate imagini de microscopie electronică în transmisie ale probelor de MTh:HAp\_Pb(pH3). Figurile de microscopie electronică pun în evidență faptul că probele prezintă o morfologie aciculară [10] și au de asemenea dimensiuni nanometrice.

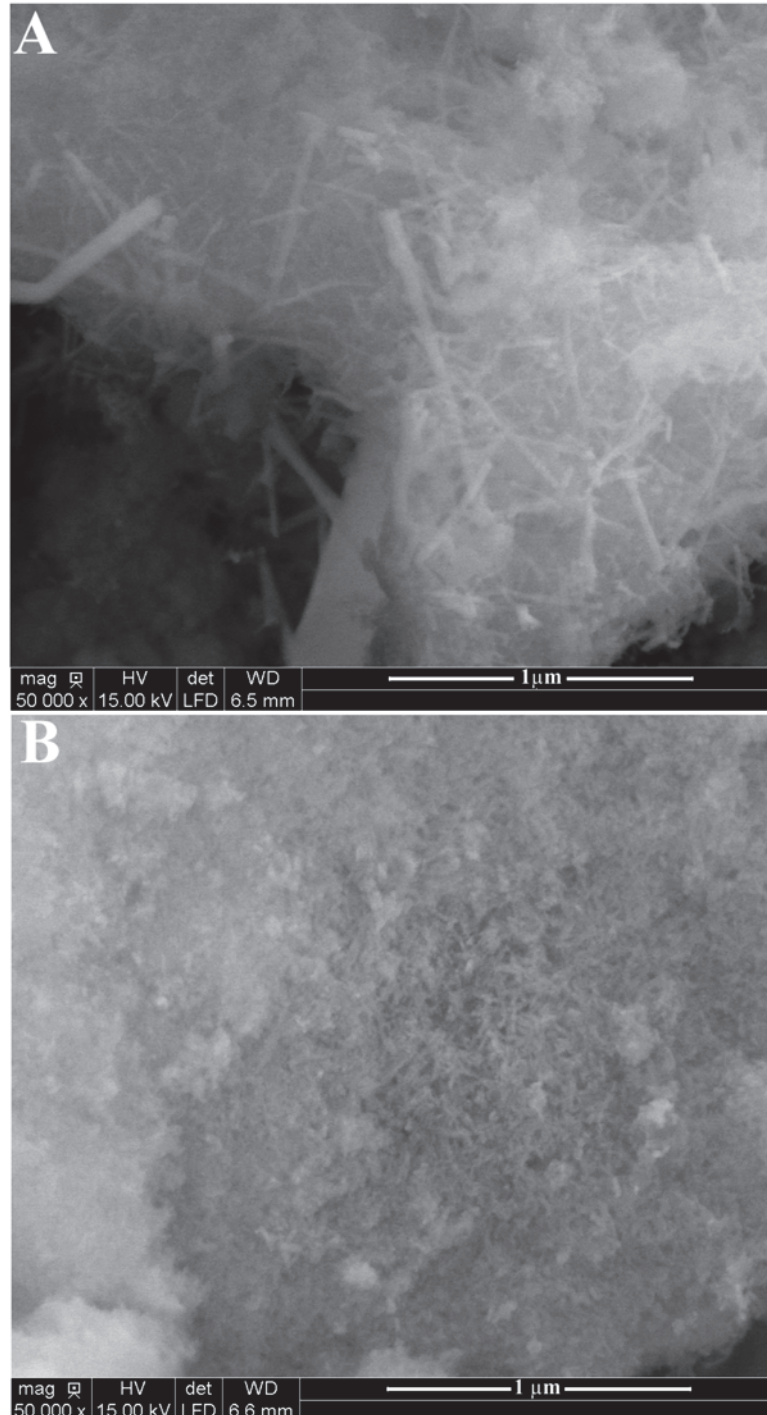


**Figura III.27:** Imagine TEM (A) și imagine de microscopie de înaltă rezoluție – HRETM (B) ale probelor de MTh:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 MTh:HAp\_Pb(pH3).



iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Micrografiile SEM ale nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS (MTh:HAp), după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 și pH 5 sunt prezentate în Figura III.28.A-B.



**Figura III.28:** Micrografiile MEB ale probelor MTh:HAp\_Pb(pH3) (A) și MTh:HAp\_Pb(pH5) (B). [10].

Analizele SEM sugerează că pulberile nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS cu Pb rezultate au fost dependente de valoarea pH-ului. În micrografiile SEM se pot observa morfologii distincte ale pulberilor. Prezența cristalelor de  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  a fost identificată prin prezența aglomerărilor de cristale sub forma de ace sau de tije. Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu studiile anterioare realizate de Cheol Kim Y. și colaboratorii [57].

Adsorbția ionilor de plumb din soluțiile apoase contaminate a fost pusă în evidență prin studii EDX. Distribuția uniformă a elementelor constitutive ale MTh:HAp (Ca, P, O, Si) cât și prezența plumbului (Pb) sunt, de asemenea, clar evidențiate prin cartografiile obținute pe pulberea MTh:HAp\_Pb(pH3).

În Figura III.29. sunt prezentate spectrul EDX și cartografiile obținute pe nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS (MTh:HAp) după interacția acestora cu o soluție care conține 900 mg de Pb / l la pH 3.

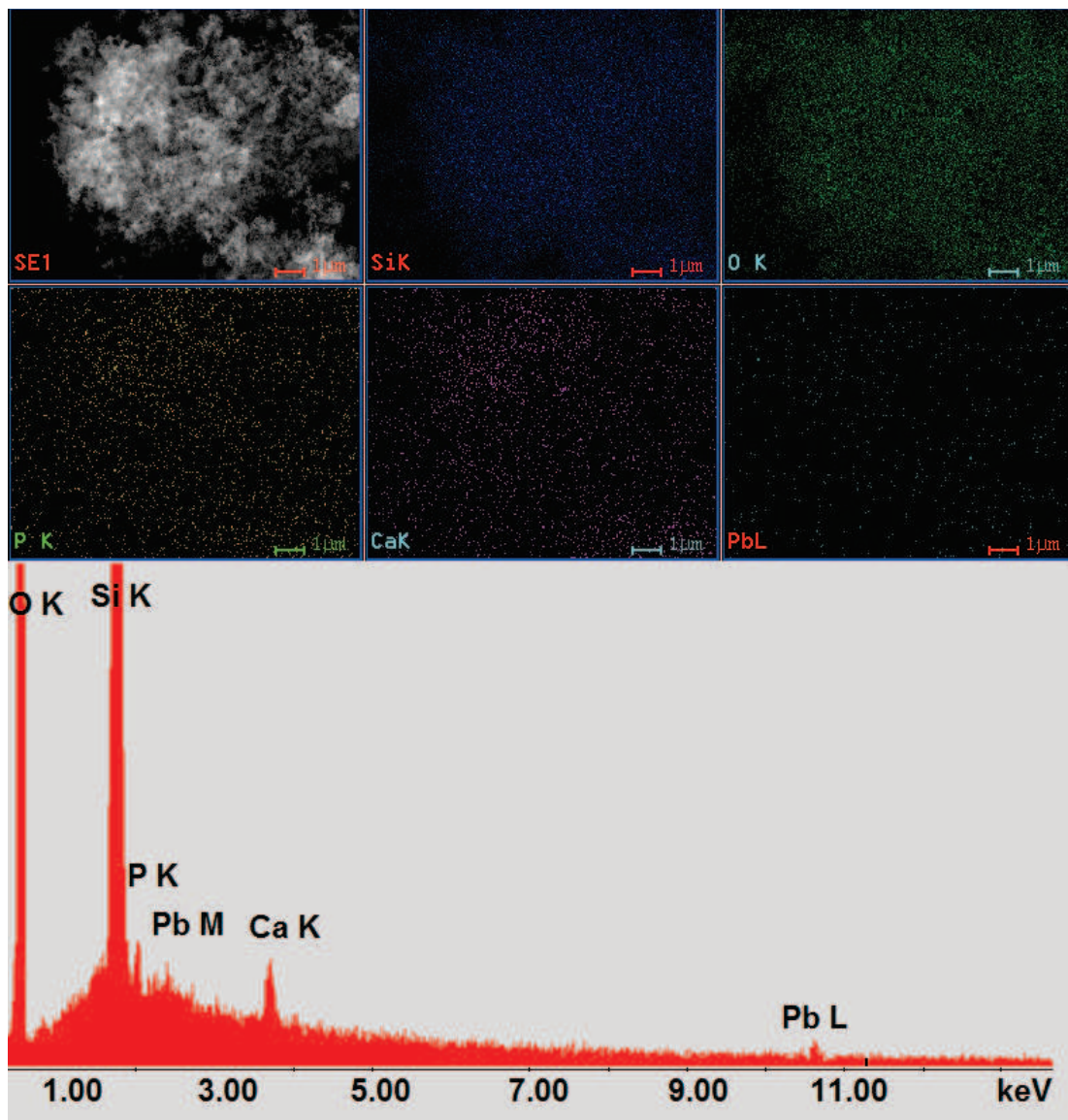


Figura III.29. Spectrul EDX și cartografiile obținute pe MTh:HAp\_Pb(pH3)[10]



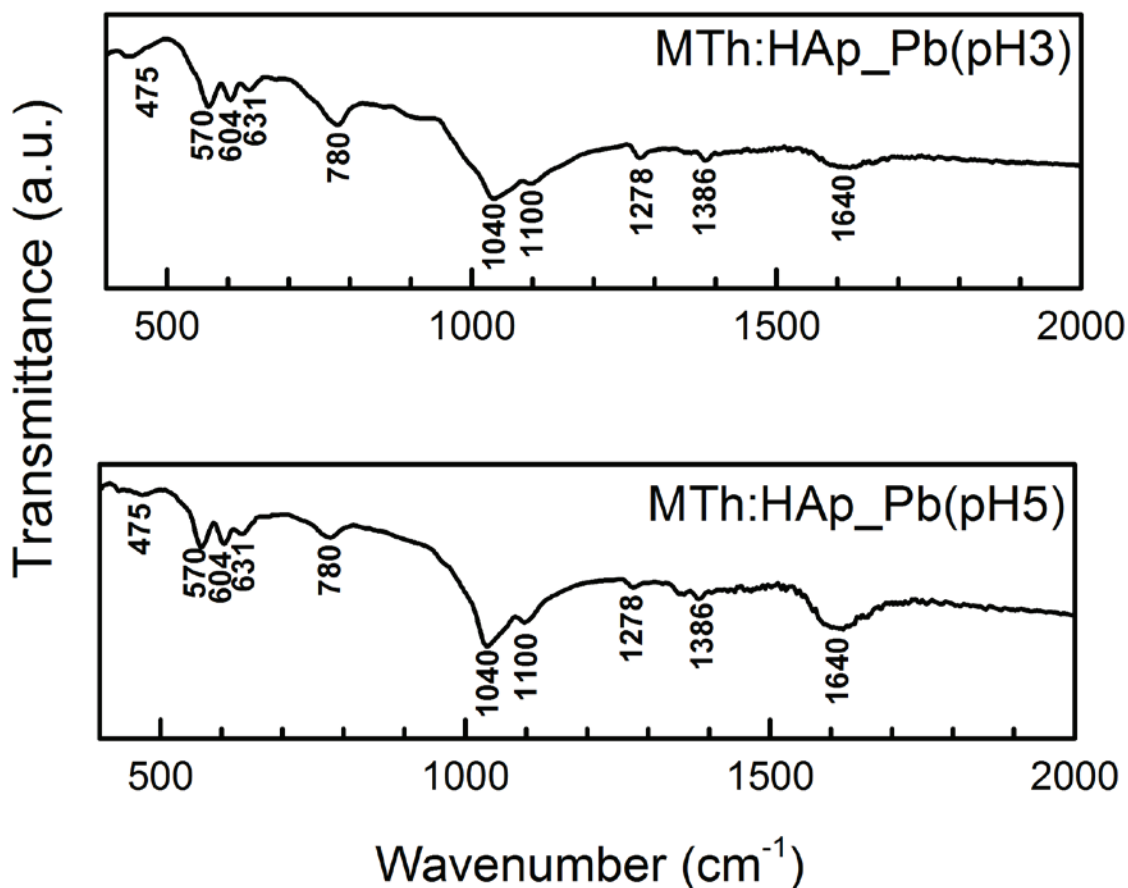
Spectrul EDX pentru probele de MTh:HAp\_Pb(pH3) indică faptul că principalele componente ale probelor sunt calciu (Ca), fosfor (P), siliciu (Si) și oxigen (O). Este de asemenea confirmată prezența plumbului (Pb) în probele studiate.

#### iv. Spectroscopie în Infraroșu cu transformata Fourier

Informații despre grupările funcționale ale nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase au fost obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier.

În Figura III.30. sunt prezentate spectrele FTIR ale nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /MTEOS după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 MTh:Hap\_Pb(pH3) și pH 5 MTh:HAp\_Pb(pH5).

În spectrele FTIR ale pulberilor de MTh:Hap\_Pb(pH3) și MTh:HAp\_Pb(pH5) sunt puse în evidență prezența benzilor de vibrație  $\nu_4$  și  $\nu_3$  caracteristice grupării fosfat ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> din structura hidroxiapatitei.



**Figura III.30:** Spectrele FTIR ale probelor MTh:Hap\_Pb(pH3) și MTh:HAp\_Pb(pH5)[10]

Benzile observate în intervalele 530–650 cm<sup>-1</sup> și 900–1200 cm<sup>-1</sup> corespund vibrațiilor IR ale grupării fosfat aparținând structurii apatiei. Banda de la 475 cm<sup>-1</sup> poate fi atribuită modului de vibrație  $\nu_2$  al grupării fosfat. În acord cu Gibson și colaboratorii [10] încorporarea siliciului în rețeaua hidroxiapatitei afectează spectrele FTIR ale HAp prin deformări ale benzilor vibraționale corespunzătoare P-O. Mai mult, atât Karakassides și colaboratorii. [11] cât și Bogya și colaboratorii [12] în studiile lor

anterioare au arătat că deformarea spectrelor este cauzată de vibrațiile de întindere atribuite legăturilor Si-O-Si care ar trebui să apară în intervalul cuprins între 950 și 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Întrucât grupările fosfat sunt prezente în intervalul 950-1200  $\text{cm}^{-1}$ , benzile asociate legăturilor Si-O-Si nu pot fi observate [10]. În plus, banda care apare la 631  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită modului de vibrație de întindere a grupărilor  $\text{OH}^-$  în rețeaua apatitei și pune în evidență o bună cristalizare a acesteia. Mai mult decât atât, banda de vibrație de la 1640  $\text{cm}^{-1}$  este caracteristică legăturilor O-H (apa adsorbită la suprafață).

III.3.2.2. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a nanocompozitelor de tip hidroxiapatită /TEOS utilizate pentru îndepărtarea ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din soluții apoase

i. Difracție de raze X (DRX)

Figura III.31. prezintă spectrele de difracție de raze X pentru pulberile de Th:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 Th:HAp\_Pb(pH3) și la pH 5 Th:HAp\_Pb(pH5).

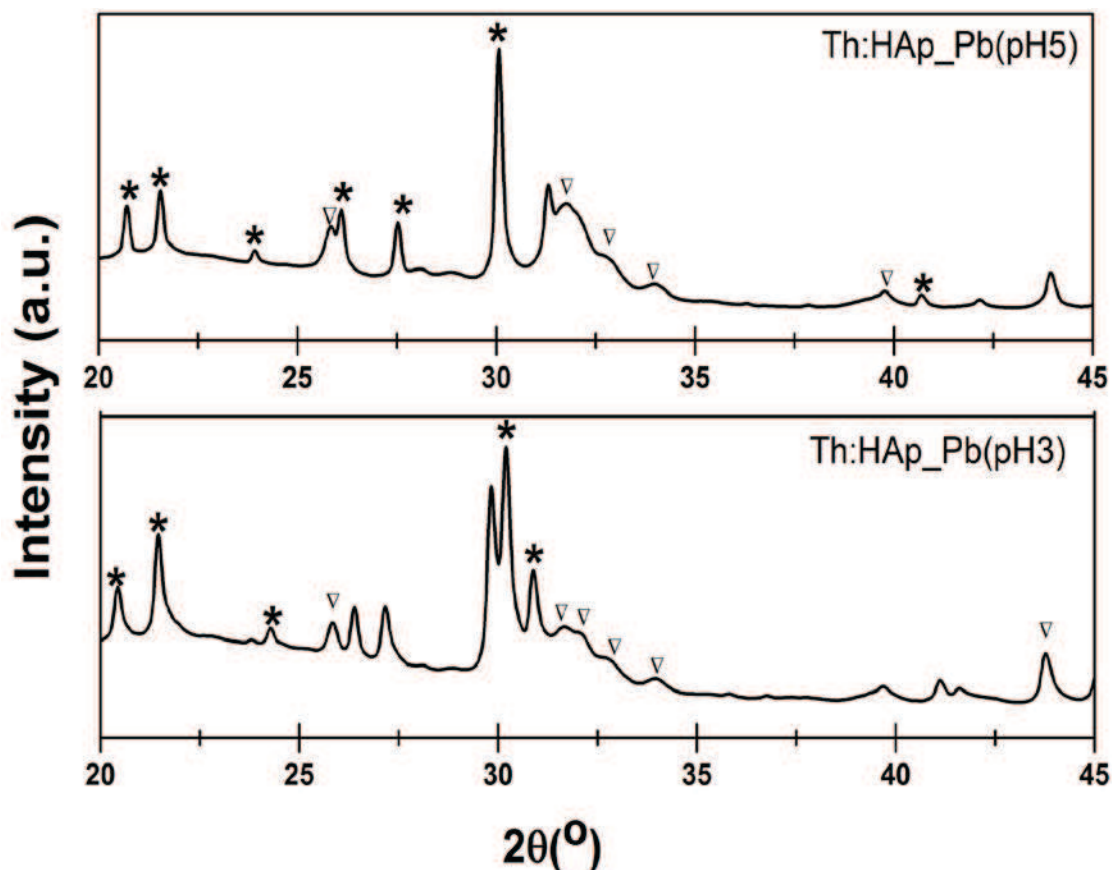


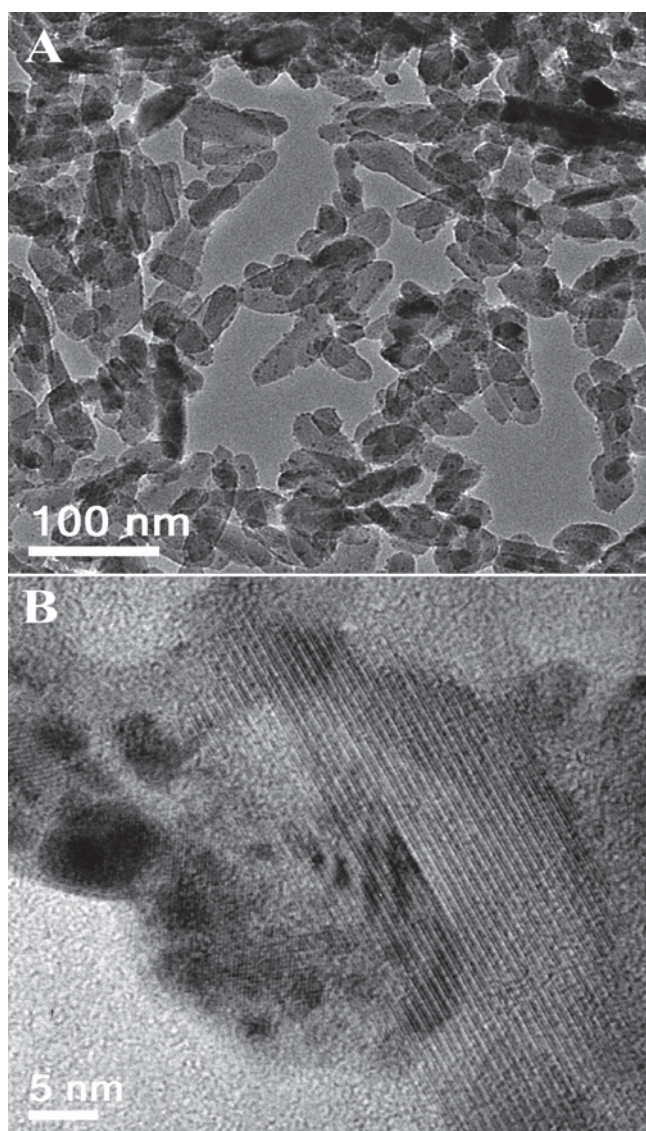
Figura III.31: Spectrele de difracție de raze X ale probelor Th:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 Th:HAp\_Pb(pH3) și la pH 5 Th:HAp\_Pb(pH5);  $\text{Pb:Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (\*) și hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (∇)

Ca și în cazul experimentelor de înlăturare a ionilor de plumb folosind nanocompozite de tip hidroxiapatită/MTEOS, spectrele de difracție pentru

Th:HAp\_Pb(pH3) și Th:HAp\_Pb(pH5) au arătat că pulberile obținute după efectuarea experimentelor de înlăturare a ionilor de  $Pb^{2+}$  devin un amestec de faze pe baza de Pb,  $Ca_{2.5}Pb_{7.5}(PO_4)_6(OH)_2$  și  $Pb_2Ca_4(PO_4)_2(SiO_4)$  (\*) cât și de hidroxiapatită  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (V).

ii. Microscopie electronică în transmisie

În Figura III.32. sunt prezentate imaginile MET ale pulberilor Th:HAp după adsorbția ionilor de plumb din soluții apoase contaminate.. În imaginile MET se pot observa părțile cu morfologie elipsoidală și aciculară.



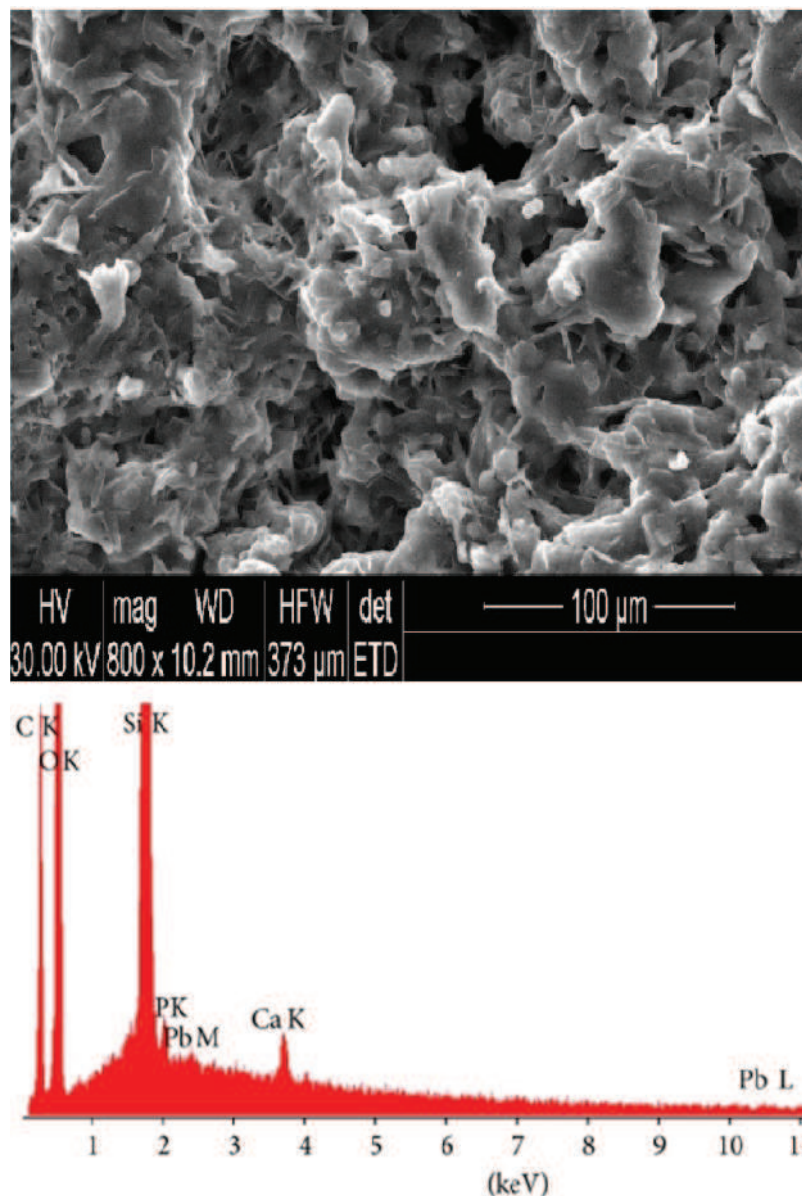
**Figura III.32:** Imagine MET (A) și imagine de microscopie de înaltă rezoluție –(B) pentru probele Th:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând 900 mg de Pb/L la pH 3 [Th:HAp\_Pb(pH3)].

Acest comportament vine să confirme studiile de DRX prezentate anterior punând în evidență prezența mai multor faze. Faza majoritară (morfologie elipsoidală) este

caracteristica pulberilor de HAp obținute prin metoda coprecipitării [11]. Formarea fazelor suplimentare pe baza de plumb este confirmată de prezența nanoparticulelor cu forma aciculară [11].

*iii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)*

Microscopia electronică de baleiaj (MEB) a fost utilizată pentru caracterizarea morfologiei pulberilor Th:HAp obținute după adsorbția ionilor de plumb din soluții apoase contaminate. Compoziția elementară a acestor pulberi a fost pusă în evidență prin asudători EDX. Imaginile MEB prezentate în Figura III.33. arată că procesul de incorporare al plumbului în structura pulberilor de Th:HAp conduce la formarea unei structuri complexe.



**Figura III.33:** Micrografie MEB si spectru EDX al probelor Th:HAp\_Pb(pH3) [11].

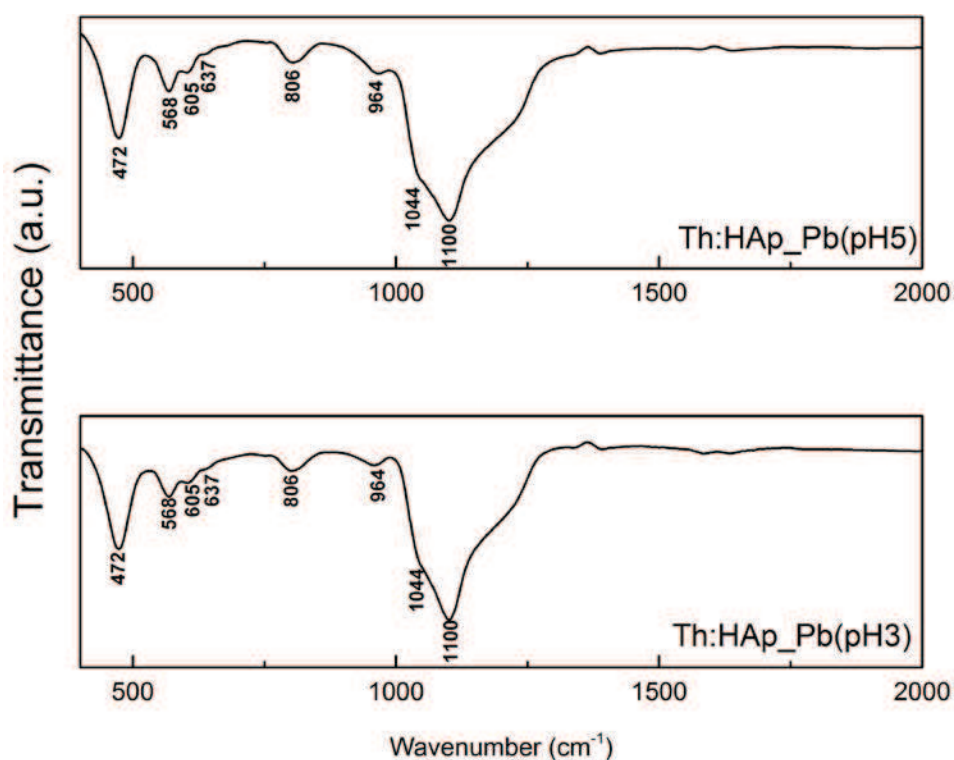


S-au putut evidenția particule cu forma elipsoidală și aciculară confirmând-se astfel rezultatele obținute prin DRX și MET. Aglomerările de particule sub forma aciculară au putut fi observate atunci când concentrația de ioni de  $Pb^{2+}$  din soluțiile apoase a fost de  $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Analiza EDX a acestor pulberi indică faptul că principalele componente ale pulberilor *Th:HAp\_Pb(pH3 și pH 5)* sunt (calciu (Ca), fosfor (P), siliciu (Si), oxigen (O)) și plumb (Pb). Calciul, fosforul și oxigenul sunt elementele constitutive ale hidroxiapatitei în timp ce siliciul este componenta principală a matricei de TEOS. Plumbul provine din soluțiile apoase contaminate. S-a evidențiat astfel faptul că în urma proceselor de adsorbție, hidroxiapatita pe baza de TEOS este un bun adsorbant conducând la o bună eliminare a plumbului din soluțiile contaminate [11].

#### iv. Spectroscopie în Infraroșu cu transformata Fourier

Informații despre grupările funcționale ale pulberilor de Th:HAp după interacția acestora cu o soluție conținând  $900 \text{ mg}$  de Pb/L au fost obținute utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier.

În Figura III.34. sunt prezentate spectrele FTIR ale pulberilor obținute în urma experimentelor de îndepărtare a ionilor  $Pb^{2+}$ .



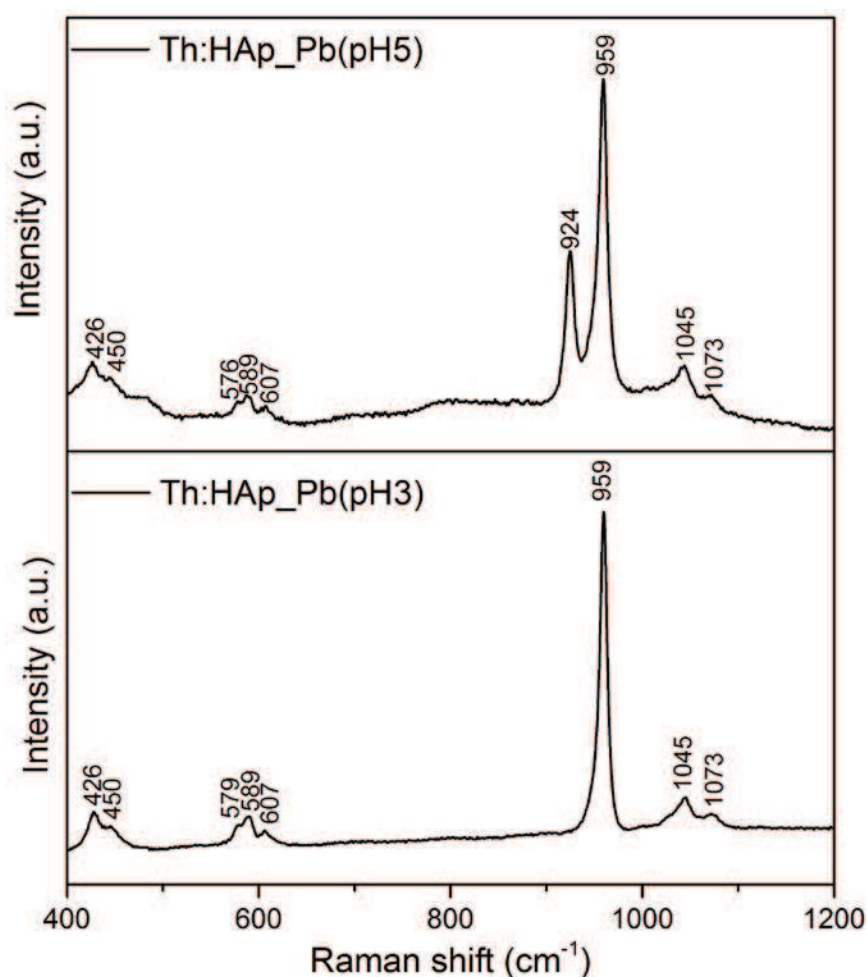
**Figura III.34:** Spectre FTIR ale pulberilor *Th:HAp\_Pb(pH5)* și *Th:HAp\_Pb(pH3)* [11].

Interacția dintre ionii de plumb (II) și structura Th:HAp a condus la deplasare benzilor de vibrație ale grupărilor funcționale. Acest comportament poate fi explicat prin mecanismul de reacție care implică dizolvarea Th:HAp într-un mediu acid și cristalizarea sub forma de Th:HAp\_Pb [11]. În toate spectrele se poate observa prezența maximului de la  $640 \text{ cm}^{-1}$  asociat vibrației grupărilor hidroxil din structura HAp. Maximele largi observate în regiunile  $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite grupărilor hidroxil

specifice apei adsorbite la suprafață [59]. Benzile specifice grupărilor fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) caracteristice structurii hidroxiapatitei au fost observate la  $568\text{ cm}^{-1}$ ,  $637\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$ , și  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  [11]. Banda de la  $964\text{ cm}^{-1}$  poate fi asociată modulului de întindere simetric nedegenerat  $\nu_1$  al legăturilor P-O. Benzile vibraționale de la  $605\text{ cm}^{-1}$  și  $568\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrației  $\nu_4$  triplu degenerate ale legăturilor O-P-O, iar banda de la  $472\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrației de întindere  $\nu_2$  specifice legăturilor O-P-O [11]. Benzile vibraționale (de întindere și de încovoiere) atribuite legăturilor Si-O-Si sunt prezente în regiunile spectrale  $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . În spectrele FTIR (Figura III.34.) se poate observa că benzile de întindere și de încovoiere ale grupării  $\text{SiO}_4$  se suprapun cu banda asociată grupării  $\text{PO}_4$  [11, 60-62]. Conform rezultatelor obținute de Ping și colabl. [63], banda vibrațională de la  $806\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită întinderii legăturii Si-O a lanțurilor de polimer ale siliciului, indicând începutul polimerizării siliciului.

#### v. Spectroscopie Raman

Informații complementare privind grupările funcționale prezente în probele de Th:HAp după interacția acestora cu soluții contaminate cu ioni de plumb au fost obținute prin spectroscopie Raman (Figura III.35).



**Figura III.35:** Spectrele Raman ale pulberilor de Th:HAp după interacția acestora cu soluții contaminate cu ioni de plumb [ARTICOL HAP TEOS]



Spectrele Raman ale pulberilor de Th:HAp după interacția acestora cu soluții contaminate cu ioni de plumb sunt prezentate în Figura III.35. Benzile de vibrație Raman de la  $959\text{ cm}^{-1}$  și  $924\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite modurilor de vibrație  $\nu_1$  ale grupării  $\text{PO}_4$ . În cazul probelor Th :HAp\_Pb(pH3) apare doar banda de la  $959\text{ cm}^{-1}$ , în timp ce în cazul probelor de Th :HAp\_Pb(pH5) sunt prezente două benzi: prima, mai pronunțată, se găsește la  $959\text{ cm}^{-1}$ , iar cea de-a doua este la  $924\text{ cm}^{-1}$ . Acest comportament se datorează despicării  $A_g-E_{2g}$  a grupului hexagonal de simetrie  $C_{6h}$  [11, 63]. În cazul tuturor probelor, spectrele vibraționale au prezentat un caracter molecular puternic asociat modurilor interne ale  $\text{PO}_4^{3-}$  tetraedral. Benzile  $\nu_2$  ( $426\text{ cm}^{-1}$  și  $450\text{ cm}^{-1}$ ) sunt atribuite modurilor de întindere ale legăturilor de tip O-P-O în timp ce benzile vibraționale  $\nu_3$  ( $1073\text{ cm}^{-1}$  și  $1045\text{ cm}^{-1}$ ) corespund întinderii asimetrice P-O. Mai mult, benzile  $\nu_4$  ( $579\text{ cm}^{-1}$ ,  $589\text{ cm}^{-1}$  și  $607\text{ cm}^{-1}$ ) sunt atribuite în principal întinderii specifice legăturilor O-P-O. [11].

### III.3.3. Caracterizarea fizico-chimică și structurală a hidroxiapatitei acoperite cu dextran utilizată pentru îndepărtarea ionilor de $\text{Pb}^{2+}$ din soluții apoase

Poluanți ca metale grele, cum ar fi plumb, cadmiu, mercur, cupru sau zinc au atras atenția ca urmare a efectelor lor nocive asupra mediului. Se știe că plumbul este utilizat pe scară largă în multe aplicații industriale, cum ar fi muniții și industria auto, materiale de construcții și vopsele. Toxicitatea sa ar putea afecta sistemul de reproducere și sistemul nervos [64].

În ultimii ani au fost investigate numeroase metode pentru decontaminarea apelor reziduale poluate cu metale grele. Nanomaterialele au prezentat un mare interes în numeroase aplicații folosite în diferite domenii ca urmare a suprafeței specifice mari, proprietăților de adsorbție și abilității de a fi dispersate în soluții apoase.

Printre alți adsorbanti cum ar fi silica, zeolitul, chitosanul, alumina activată, cărbunele activat, numeroase materiale pe baza de apatită (biologice sau sintetice), cum ar fi hidroxiapatita (HAp) au fost utilizate ca potențiali sorbenți pentru neutralizarea a numeroase metale grele din soluri și ape [64-67].

S-a demonstrat că hidroxiapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , care este și principala componenta anorganică din oasele și dinții vertebratelor, pe lângă aplicațiile sale biomedicale, este un candidat excelent pentru îndepărtarea ionilor de metale grele, cum ar fi Pb, Cd, Zi, Ni, Co și U din soluții apoase datorită biocompatibilității sale remarcabile, lipsei de toxicitate, biodegradabilității, stabilității moderate și proprietăților de adsorbție [68-71].

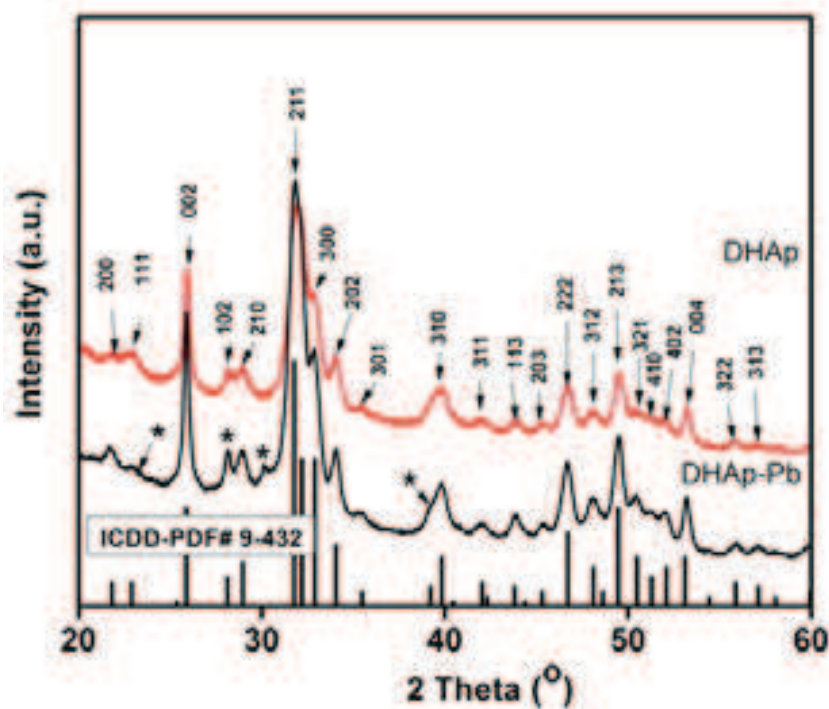
Pentru a îmbunătăți proprietățile (suprafață specifică, porozitate, etc.) nanopulberilor de hidroxiapatită, de multe ori este utilizat un strat de polimer ca surfactant [72].

Scopul acestui studiu a fost de a sintetiza un nou material cu dimensiuni nanometrice pe bază de hidroxiapatită acoperită cu dextran (DHAP) pentru a fi utilizat în îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase [73]. Experimentele de îndepărtare a ionilor  $\text{Pb}^{2+}$  s-au efectuat în soluții apoase cu un conținut controlat de  $\text{Pb}^{2+}$  și la  $\text{pH} \sim 6$ . Structura și compoziția pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran au fost determinate prin măsurători de difracție de raze X (DRX), microscopie electronică în transmisie (MET), microscopie electronică de baleiaj (MEB) și prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR). Măsurătorile de difracție cu raze X au arătat ca nanoparticulele de hidroxiapatită acoperite cu dextran prezintă o structură hexagonală

caracteristică hidroxiapatitei. După adsorbția de  $Pb^{2+}$  din soluțiile contaminate probele DHAp au fost transformate în DHAp\_Pb.

i. Difracție de raze X (DRX)

În Figura III.36. sunt prezentate spectrele de difracție de raze X ale pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran înainte (DHAp) și după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase la pH6 (DHAp\_Pb).



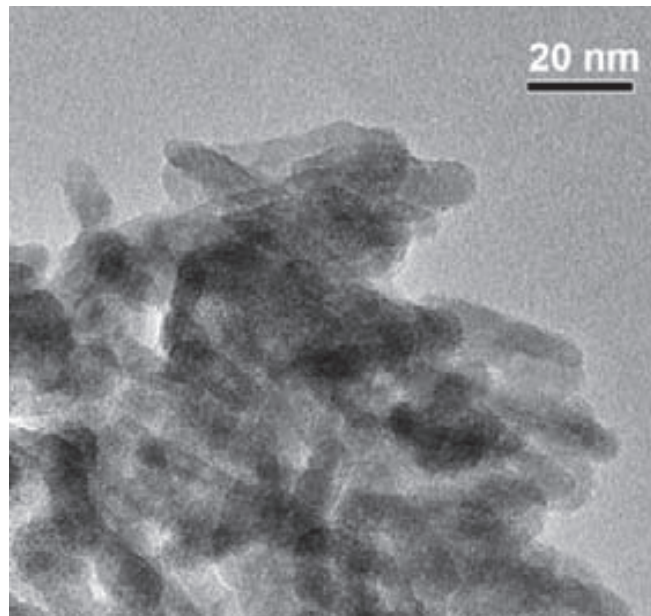
**Figura III.36:** Difractogramele de raze X ale pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran înainte (DHAp) și după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase (DHAp\_Pb); (\*) indică maximele de difracție atribuite pulberilor DHAp\_Pb [73].

Toate maximele de difracție prezente în spectrul pulberilor DHAp sunt atribuite maximelor standard caracteristice hidroxiapatitei hexagonale, care indică faptul că pulberile conțin o singură fază, aceea de HAp pură [1]. Difractogramele prezentate în Figura III.36. confirmă faptul că nanoparticulele de hidroxiapatită au fost acoperite cu dextran fără a suferi modificări structurale. Compozitele de HAp acoperite cu dextran se transformă în DHAp\_Pb prin adsorbția ionilor de plumb, ca urmare a unei reacții de schimb cationic [74]. Spectrul de difracție de raze X al pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb (DHAp\_Pb) a evidențiat un amestec de două faze, hidroxiapatită și  $Pb_5(PO_4)_3(OH)$  [48].

ii. Microscopie electronică în transmisie (MET)

În Figura III.37. este prezentată imaginea MET a pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran. Figura III.37. pune în evidență morfologia uniformă a

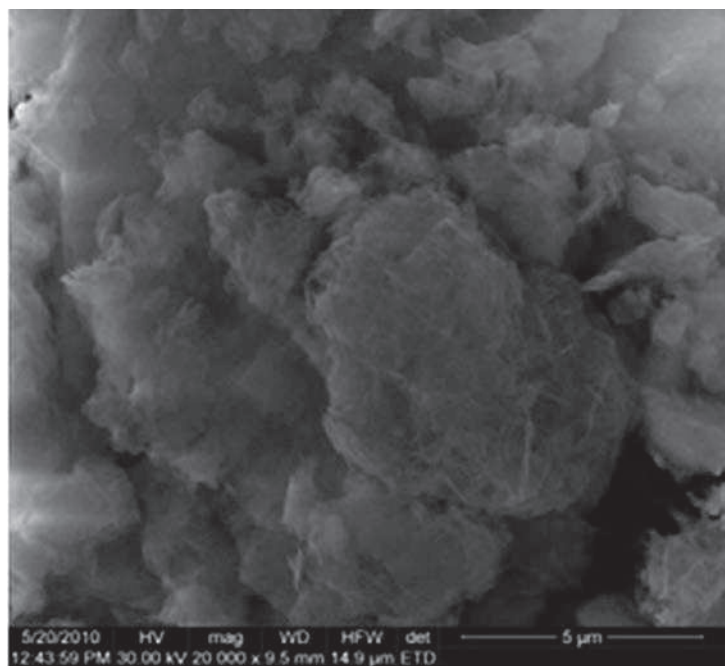
nanoparticulelor de DHAp cât și dimensiunea nanometrică a acestora. Se poate observa că aceste nanoparticule au forma unor tije.



**Figura III.37:** *Imagine MET a pulberilor DHAp [73].*

ii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Imaginea MEB (Figura III.38.) a nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperită cu dextran obținută prin coprecipitare este prezentată în Figura III.38. Din imagine se poate observa în mod clar că particulele DHAp au dimensiuni nanometrice. Particulele formate sunt aglomerate datorită precipitării.



**Figura III.38:** *Imagine MEB pentru pulberilor DHAp [73].*



Spectrul EDX al pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran prezentat în Figura III.39. confirmă prezența calciului (Ca), fosforului (P) și a oxigenului (O) în proba analizată.

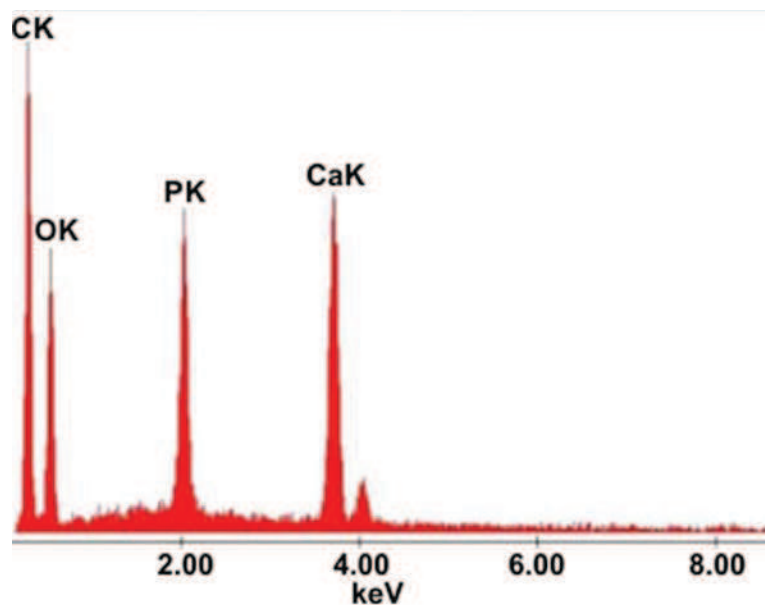


Figura III.39: Spectrul EDX pentru pulberilor DHAp [73].

Cartografiile obținute pe pulberea DHAp sunt prezentate în Figura III.40. Acestea confirmă faptul că pulberile sunt omogene. De asemenea, se poate observa distribuția uniformă a elementelor constitutive în pulberilor de DHAp (O, Ca, P, C).

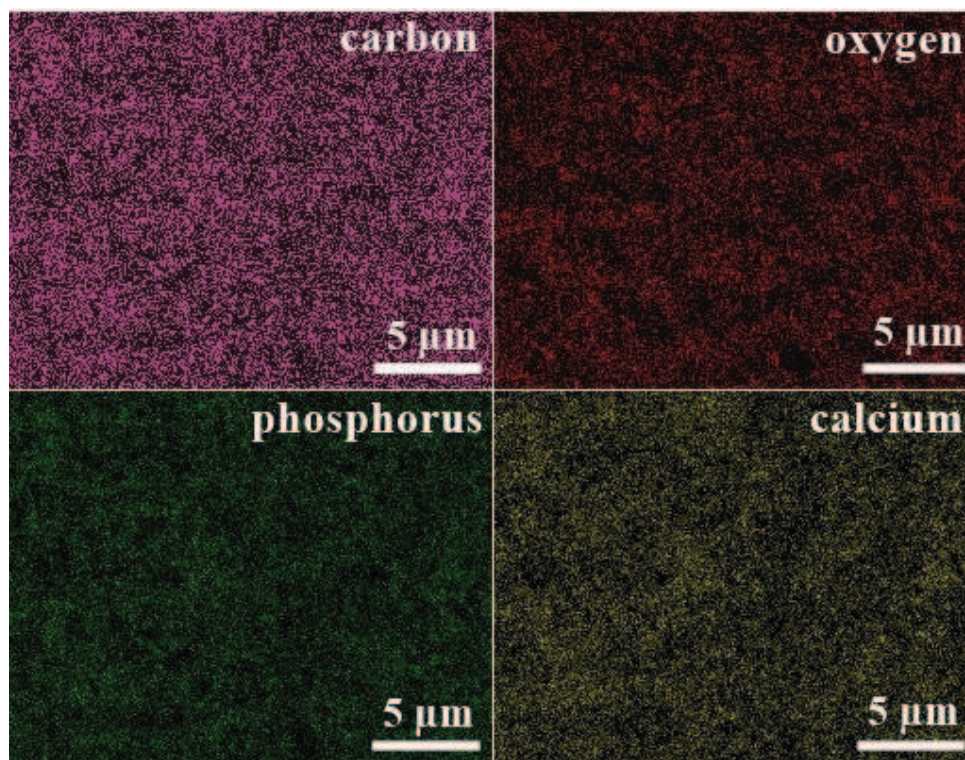
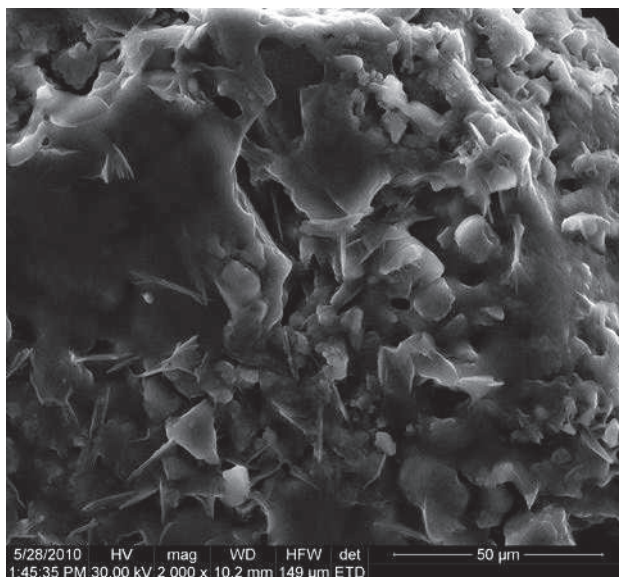
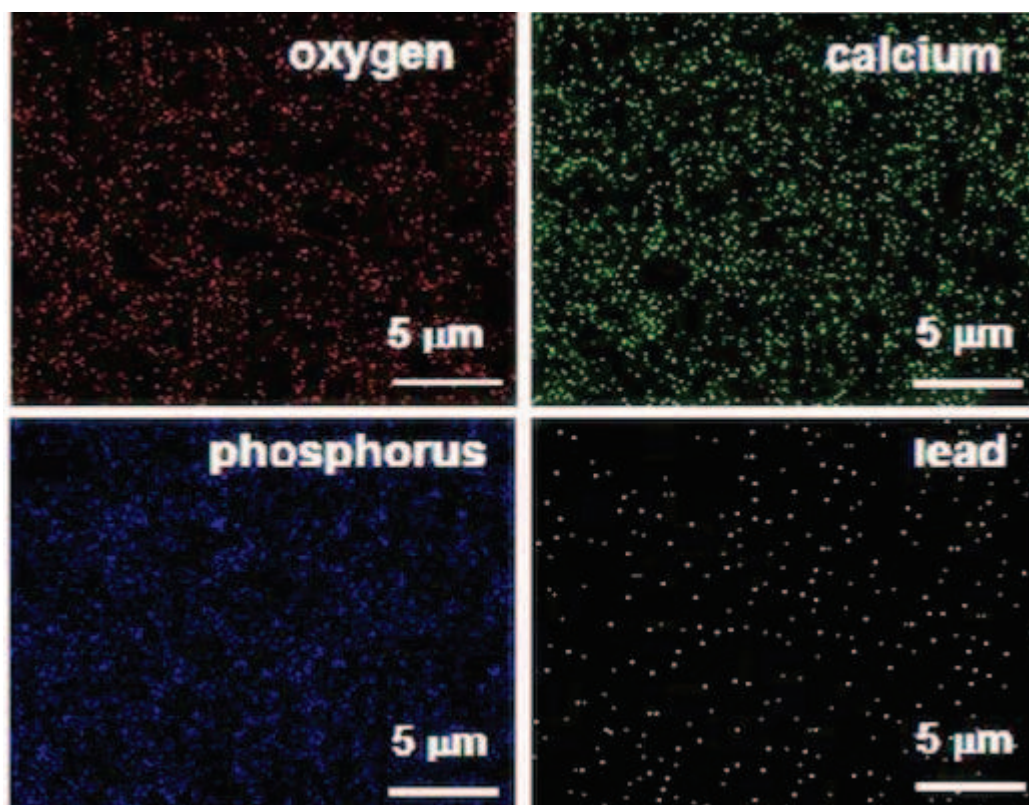


Figura III.40: Cartografie elementală a pulberilor DHAp[73].

În Figura III.41. este prezentată imaginea MEB a pulberilor de hidroxiapatită acoperită cu dextran după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase contaminate la pH6 (DHAp\_Pb) iar analiza elementală a acestora este prezentată în Figura III.42.



*Figura 41: Imagine MEB pentru pulberilor DHAp\_Pb [73].*



*Figura III.42: Cartografie elementală a pulberilor DHAp\_Pb [73].*

Se poate observa faptul că după experimentele de îndepărtare a ionilor de plumb din soluțiile apoase contaminate, morfologia pulberilor se modifică. În micrografiile MEEB

ale pulberilor DHAP\_Pb se observă prezența unor particule cu morfologie aciculară caracteristică compușilor de tip  $Pb_5(PO_4)_3(OH)$ .

Analiza elementală prezentată în Figura III.42. confirmă faptul că plumbul a fost incorporat în structura hidroxiapatitei. Mai mult, se poate observa că aceasta prezintă, de asemenea, distribuția elementelor constituente ale pulberilor DHAP\_Pb (O, Ca, P, Pb). Din cartografia elementală se observă și omogenitatea pulberilor.

#### iv. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR)

Spectrul FTIR prezentat în Figura III.43. confirmă formarea hidroxiapatitei. În spectrul FTIR al pulberilor de DHAP s-a observat prezența diferitelor moduri de vibrație corespunzătoare grupărilor fosfat caracteristice hidroxiapatitei. De asemenea, s-a observat și prezența modului de vibrație caracteristic grupării  $OH^-$ . Banda observată la  $634\text{ cm}^{-1}$  este atribuită modului de vibrație de întindere a grupărilor  $OH^-$  structurale [73]. Banda de la  $1630\text{ cm}^{-1}$  corespunde apei adsorbite [73]. Benzile largi din regiunile  $1580\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  și  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  corespund legăturilor H-O-H ale apei de cristalizare. Benzile de vibrație specifice grupărilor  $PO_4^{3-}$  ale structurii apatitei pot fi observate la  $563\text{ cm}^{-1}$ ,  $603\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$ , și în intervalul  $1095\text{-}1033\text{ cm}^{-1}$ . Benzile observate la  $563\text{ cm}^{-1}$  și  $603\text{ cm}^{-1}$ , au fost atribuite modului  $\nu_4$  al grupării fosfat ( $PO_4$ ). Banda de vibrație de la  $960\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită modului de vibrație  $\nu_1$  al grupării  $PO_4$ , iar benzile din intervalul  $1095\text{-}1033\text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite modului de vibrație  $\nu_3$  al grupării  $PO_4$ . În cazul spectrului FTIR al nanocompozitelor DHAP se observă, de asemenea, banda de la  $1434\text{ cm}^{-1}$  care poate să apară datorită vibrației de deformare COH și a modului de vibrație simetric de întindere specific legăturilor O-C-O al grupărilor carboxil [75].

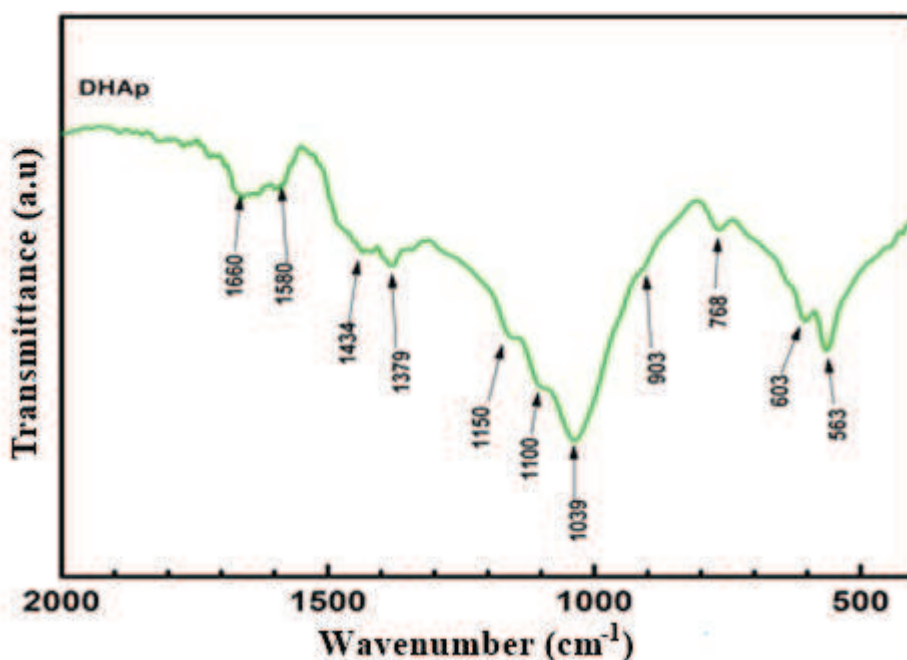


Figura III.43: Spectru FTIR al pulberilor DHAP [73].

Benzile care apar la  $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  au fost asociate vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-O-C și modurilor de vibrație  $\nu(C-O)$  [73]. Benzile caracteristice legăturilor C-O-C și C-O nu pot fi evidențiate clar întrucât în aceeași regiune sunt observate benzile mult mai intense ale grupărilor  $PO_4^{3-}$  caracteristice structurii



hidroxiapatitei. Banda de la  $1379\text{ cm}^{-1}$  prezența în spectrul FTIR al pulberilor DHAp a fost atribuită vibrațiilor de întindere  $\delta$  specifice legăturilor H-C-OH [73].

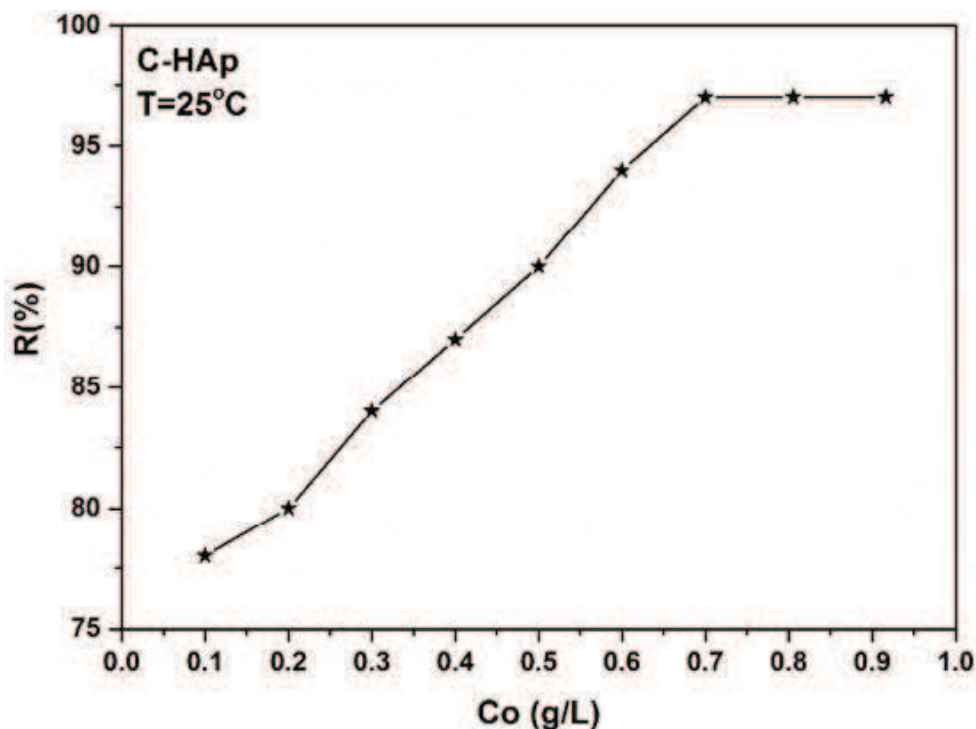
### III.5. Spectrometrie de absorbție atomică în flacăra (AAS)

Pulberile de hidroxiapatită comercială, hidroxiapatită realizată în laborator la scară nanometrică, hidroxiapatită acoperită cu dextran și nanocompozite de hidroxiapatită/MTEOS și hidroxiapatită/TEOS ale căror proprietăți fizico-chimice au fost prezentate mai sus au fost studiate și din punct de vedere al eficienței în ceea ce privește adsorbția ionilor de  $\text{Pb}^{2+}$  din apele contaminate.

Pentru a evalua influența concentrației de plumb din soluțiile apoase au fost realizate experimente de adsorbție. Pulberi de hidroxiapatită comercială (C-HAp), hidroxiapatită nanometrică (N-HAp), hidroxiapatită acoperită cu dextran (DHAp), nanocompozite de tip hidroxiapatită /MTEOS (MTh:HAp) și nanocompozite de tip hidroxiapatită /TEOS (Th:HAp) au fost puse în contact cu soluții cu concentrații de  $\text{Pb}^{2+}$  în intervalul  $0.1\text{-}0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  și o valoare a pH-ului egală cu 5. Studiile au fost realizate pe  $500\text{ mL}$  de soluție (pH 5) cu o concentrație inițială de plumb de  $900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

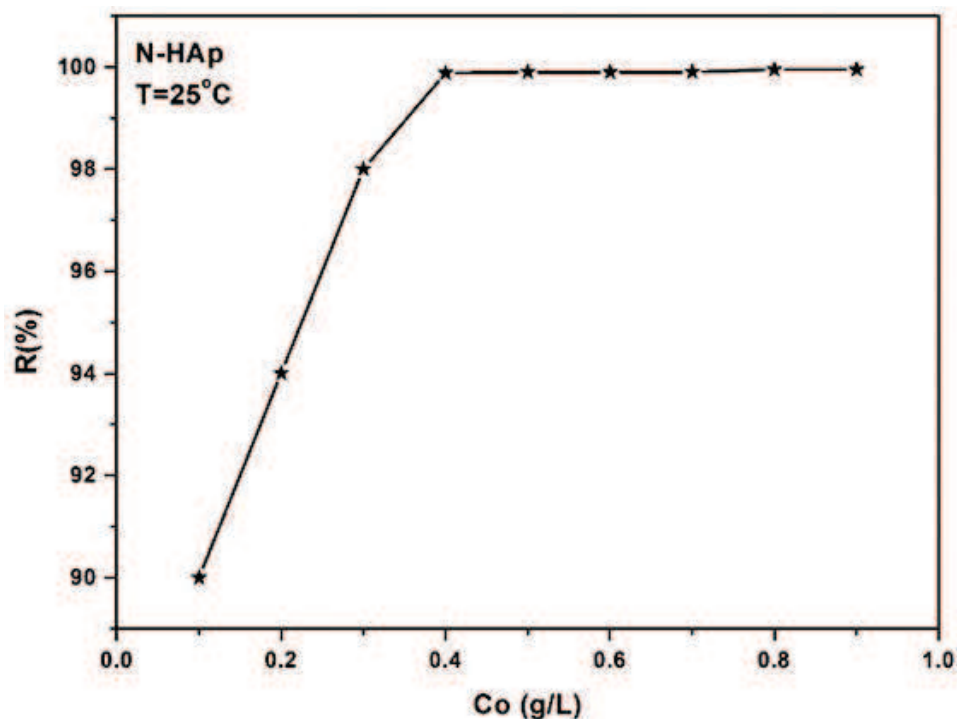
#### III.5.1. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de $\text{Pb}^{2+}$ a hidroxiapatitei la scara nanometrică și comercială

În Figurile III.44. și III.45. este prezentată eficiența de adsorbție a pulberilor de hidroxiapatită comercială și hidroxiapatită nanometrică obținută prin coprecipitare pentru ioni  $\text{Pb}^{2+}$  în funcție de concentrația inițială de  $\text{Pb}^{2+}$  din soluție.



**Figura III.44:** Efectul concentrației inițiale de  $\text{Pb}^{2+}$  asupra procesului de îndepărtare a plumbului cu ajutorul C-HAp.

Se poate observa că eficiența de îndepărtare a plumbului depinde atât de concentrația inițială de  $Pb^{2+}$  cât și de tipul de hidroxiapatită utilizată. Pentru o concentrație de plumb de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , eficiență de îndepărtare a fost de 94% pentru N-HAp și de 80 % pentru C-HAp demonstrând astfel ca materialul adsorbant (HAp) are o afinitate puternică pentru ionii de  $Pb^{2+}$  și că această afinitate crește în funcție de dimensiunea și porozitatea materialului (N-HAp > C-HAp).



**Figura III.45:** Efectul concentrației inițiale de  $Pb^{2+}$  asupra procesului de îndepărtare a plumbului cu ajutorul N-HAp.

Pentru concentrații inițiale de plumb în intervalul  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} - 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , s-a putut observa ca eficiența de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  a fost de aproximativ 99.2 % în cazul pulberilor de N-HAp, în timp ce eficiența de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$ , a pulberilor de C-HAp a crescut linear de la 87% la 97% în intervalul  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} - 0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  iar între  $0.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} - 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a rămas constanta la 97%.

Valoarea concentrației de ioni de plumb reținută a fost obținută prin intermediul spectroscopiei de absorbție atomică în flacără. Eficiența îndepărtării ionilor de plumb a fost calculată folosind formula:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.1.})$$

unde  $C_0$  și  $C_e$  sunt concentrațiile inițială și de echilibru a ionilor  $Pb^{2+}$  ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Pentru a înțelege și descrie cât mai bine procesele de adsorbție ale ionilor metalici pe diferite materiale, de-a lungul anilor, au fost realizate o gama larga de modele: izotermele Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins și Radke–Prausnitz) [76]. Aspectul cinetic joaca un rol important in toate modelele enumerate mai sus. Astfel, echilibrul adsorbției este definit drept o stare de

echilibru dinamic, cu ambele rate de adsorbție și desorbție egale [77]. Parametrii fizico-chimici împreună cu ipotezele termodinamice de baza oferă o înțelegere a mecanismului de adsorbție, a proprietăților suprafeței dar și a gradului de afinitate a adsorbanților [78].

Pentru a descrie procesul de adsorbție a ionilor de plumb pe pulberile de C-HAp, N-HAp, DHAp, MTh:HAp și Th:HAp, s-au utilizat modelele de adsorbție Langmuir și Freundlich [79].

În cadrul acestei lucrări, izotermele de adsorbție au fost obținute prin amestecarea unor soluții având diferite concentrații de  $Pb^{2+}$  cu o cantitate cunoscută de pulbere (N-HAp, C-HAp) până la realizarea echilibrului la temperatura ambiantă ( $T=25^{\circ}C$ ). A fost, de asemenea, estimată capacitatea de adsorbție, definită ca fiind cantitatea de metal reținută pe unitatea de masă. Cantitatea de material adsorbit la echilibru,  $q_e$ , a fost determinată cu ajutorul formulei:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (III.2.)$$

unde:  $C_0$ —concentrația inițială (mg/L);  $C_e$ —concentrația de echilibru (mg/L); V- volumul soluției; m—cantitatea de adsorbant (g).

Izoterma de adsorbție Langmuir, a fost dezvoltată inițial pentru a descrie faza de adsorbție gaz-solid în carbon activat, și este utilizată tradițional pentru a cuantifica și a pune în evidență contrastul între performanțele unei varietăți de bio-sorbanți [77].

Modelul empiric presupune adsorbția în monostrat (stratul adsorbit are grosimea unei molecule). Adsorbția poate avea loc la un număr finit (fixat) de zone localizate și definite, care sunt identice și echivalente [80-81]. Din punct de vedere grafic, izoterma Langmuir este caracterizată de printr-o zonă de saturație [82].

Astfel, izoterma Langmuir teoretică este adesea utilizată pentru descrierea adsorbției unei soluții dizolvate dintr-o soluție lichidă după cum urmează [83-84]:

$$Q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.3.)$$

unde  $q_m$  și  $K_L$  sunt constantele Langmuir, reprezentând capacitatea maximă de adsorbție, respectiv energia constantă asociată căldurii de adsorbție. Cele două constante Langmuir pot fi determinate prin reprezentarea grafică ( $C_e/Q_e$ ) în funcție de ( $C_e$ ) din forma liniară a ecuației Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{(Q_m \cdot K_L)} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (III.4.)$$

În Figurile III.46 și III.47. sunt redate datele experimentale, precum și modelul Langmuir teoretic atunci când pentru adsorbția ionilor  $Pb^{2+}$  au fost utilizate pulberile de N-HAp și C-HAp.

Reprezentările grafice ale ionilor  $Pb^{2+}$  adsorbiți pe unitatea de masă de către pulberile de C-HAp și N-HAp, ( $Q_e$ ) în funcție de concentrația de  $Pb^{2+}$  rămasă în soluție ( $C_e$ ) sunt redate în Figurile III.44 și III.45.

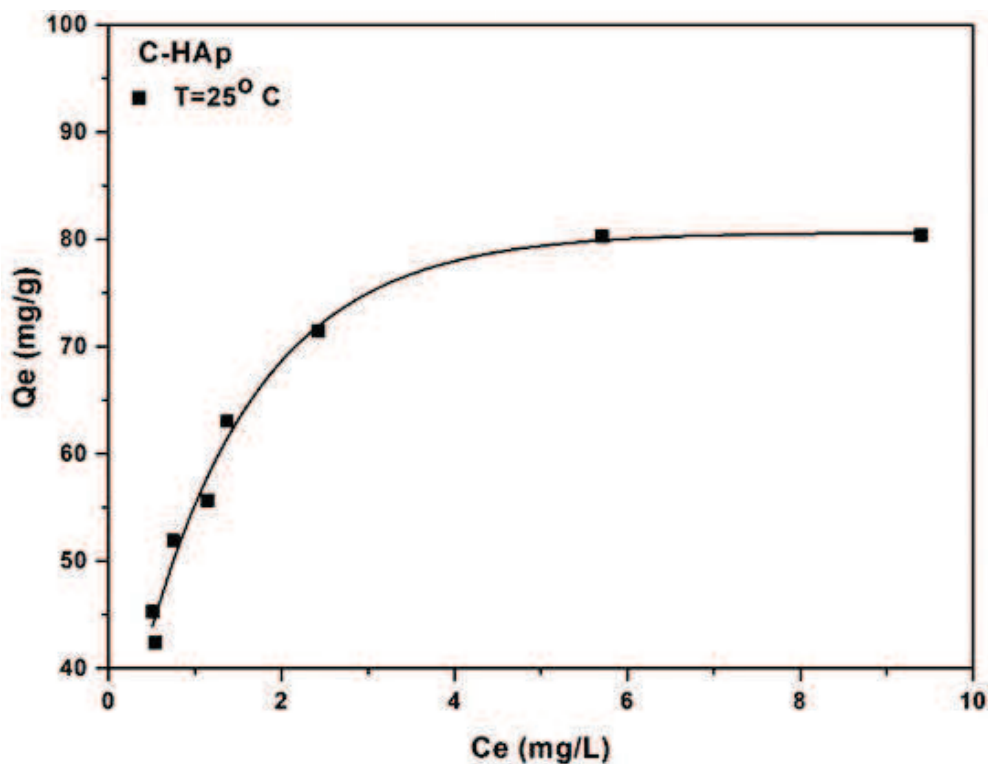


Figura III.46: Reprezentarea grafică a cantității de material adsorbit la echilibru în funcție de concentrația de echilibru pentru adsorbția ionilor  $Pb^{2+}$  pe pulberi C-HAp.

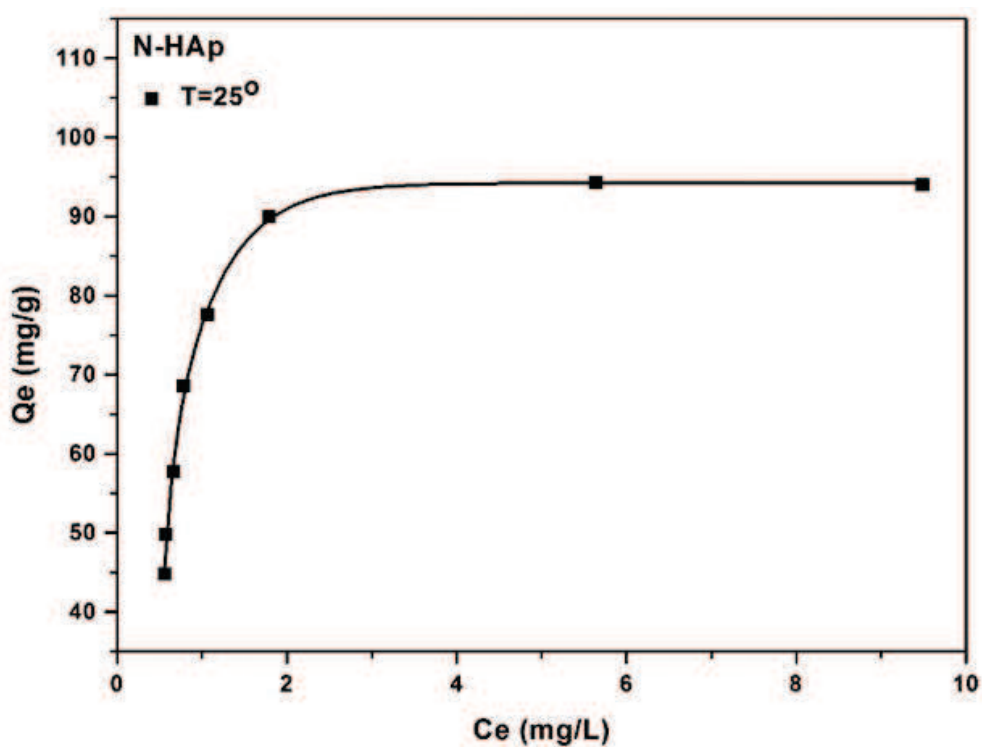


Figura III.47: Reprezentarea grafică a cantității de material adsorbit la echilibru în funcție de concentrația de echilibru pentru adsorbția ionilor  $Pb^{2+}$  pe pulberi N-HAp.

Figurile III.48 și III.49. prezintă reprezentarea grafică a  $C_e/Q_e$  în funcție de  $C_e$ .

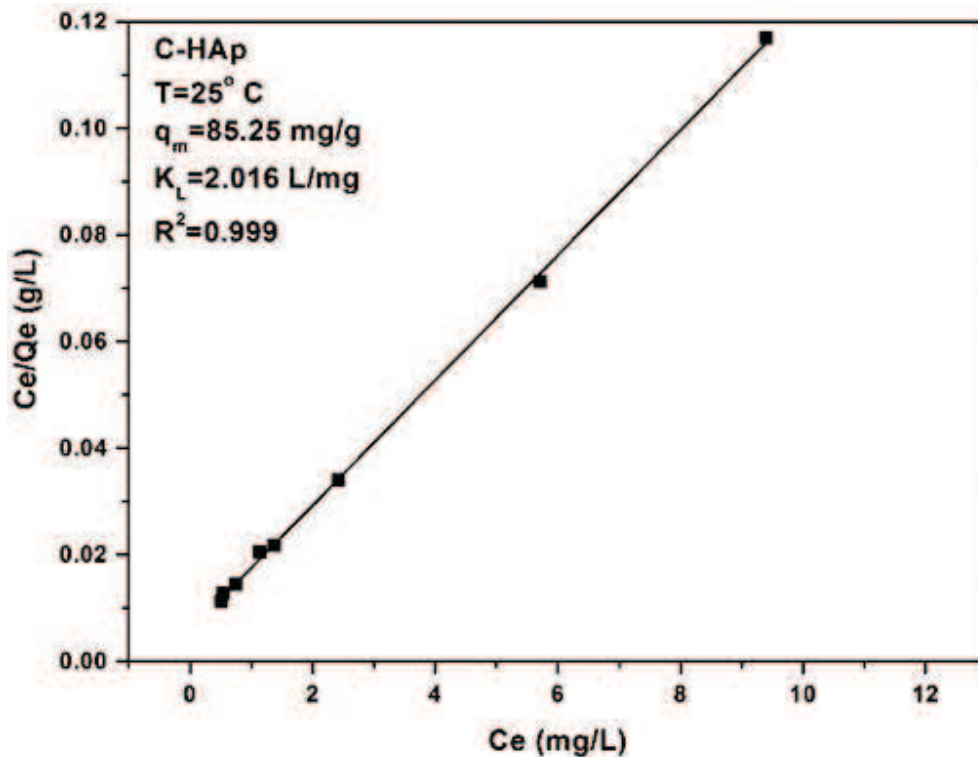


Figura III.48: Reprezentarea grafică a  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$  pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către C-HAp

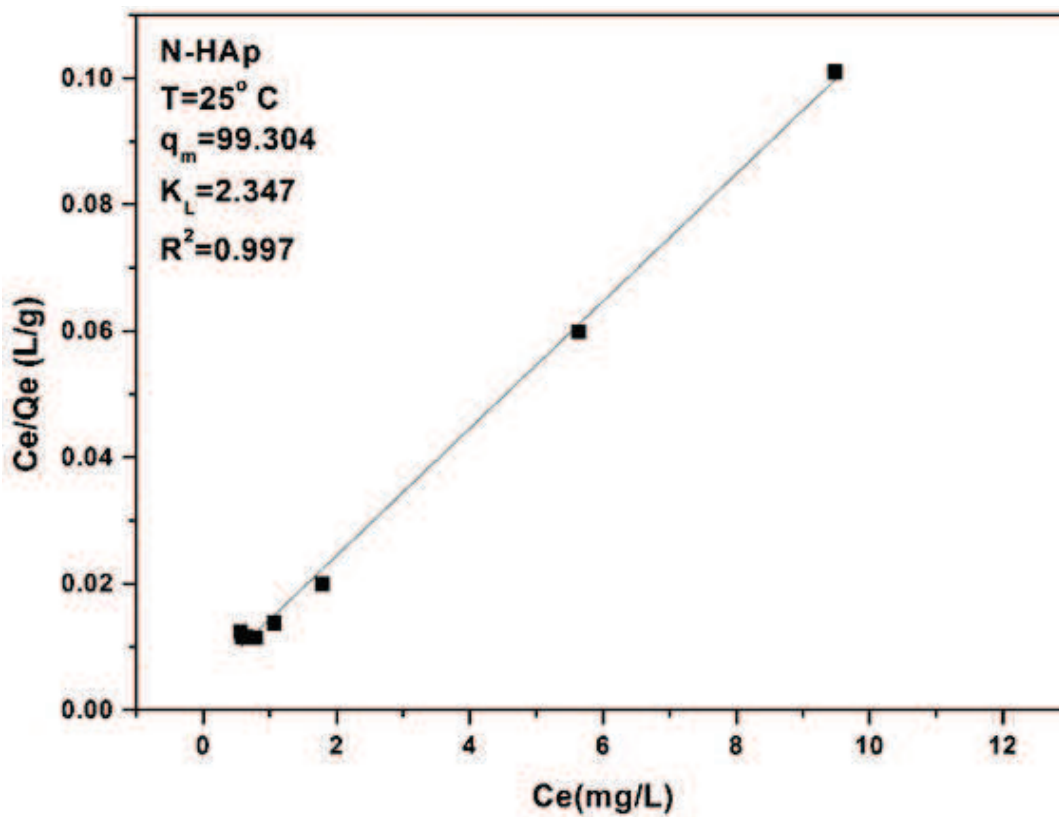


Figura III.49: Reprezentarea grafică a  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$  pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către N-HAp.



La temperatura ambiantă, coeficientul  $R^2$  dedus din izoterma Langmuir are valoarea egală cu 0.999 pentru C-HAp și 0.997 pentru N-HAp.

În acord cu studiile anterioare [85-86], transformarea ecuației izoterme neliniare în forma liniară prin intermediul unei metode neliniare nu a ridicat nici o problemă. Așadar, cele două constante Langmuir au fost determinate din reprezentarea grafică a  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$ .

În literatura sunt raportate numeroase studii referitoare la capacitatea de sorbție a ionilor metalici de către apatite și materiale pe baza de hidroxiapatită. În funcție de condițiile experimentale ale procesului de adsorbție cum ar fi pH-ul soluției, masa sorbetului, concentrația inițială a materialului poluant, durata experimentului, capacitatea de adsorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  de către hidroxiapatită a fost raportată între 104 și  $620 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  [87].

Studiile efectuate în cadrul acestei lucrări au arătat ca adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$  din apele contaminate este influențată de tipul de material utilizat. În urma reacției dintre C-HAp și N-HAp, cu soluții contaminate cu ioni  $Pb^{2+}$ , ionii de plumb au fost îndepărtați din soluții, iar hidroxiapatita s-a dizolvat. Constantele Langmuir,  $q_m$  și  $K_L$ , reprezentând capacitatea maximă de adsorbție, respectiv energia constantă asociată căldurii de adsorbție au fost, de asemenea, determinate utilizând reprezentarea grafică a formei liniare a ecuației Langmuir.

Astfel, cea mai mică valoare a capacității de adsorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$ , a fost înregistrată pentru pulberile de C-HAp. Pentru pulberile de C-HAp valoarea  $q_m$  calculată a fost de  $85.25 \text{ mg(Pb)/g}$  iar coeficientul  $K_L$  de  $2.02 \text{ L/mg}$ . Spre deosebire de pulberile de C-HAp, pulberile de N-HAp au fost mult mai eficiente în îndepărtarea ionilor de plumb din soluții apoase. Astfel, pentru probele de N-HAp s-a obținut o capacitate de adsorbție de  $99.31 \text{ mg(Pb)/g}$ , și o valoare a coeficientului  $K_L$  de  $2.35 \text{ L/mg}$ . Rezultatele obținute în urma determinării constantelor Langmuir sunt în acord cu rezultatele obținute pentru eficiența îndepărtării ionilor de plumb demonstrând astfel ca afinitatea pentru ionii de  $Pb^{2+}$  crește în funcție de dimensiunea și porozitatea materialului (N-HAp > C-HAp).

Pentru o mai bună înțelegere a mecanismelor implicate în procesul de îndepărtare a ionilor de plumb de către pulberile de C-HAp și N-HAp, s-a utilizat, de asemenea, și modelul Freundlich.

Izoterma de adsorbție Freundlich [88] este prima relație cunoscută care descrie adsorbția neideală și reversibilă, care nu se limitează la formarea de monolamel. Acest model empiric poate fi aplicat în adsorbția multistrat, cu distribuție neuniformă a căldurii adsorbției și a afinității suprafețelor eterogene [89]. Istoric, a fost dezvoltată pentru adsorbția cărbunelui de proveniență animală, demonstrând faptul că rația adsorbantului în masa oferită de adsorbant și soluții nu este constantă la o concentrație diferită a soluției [90]. Din această perspectivă, cantitatea adsorbită este suma adsorbției în toate zonele, cu zonele de legătură mai puternice fiind ocupate primele, iar energia de adsorbție scade exponențial la momentul încheierii procesului de adsorbție [91].

Izoterma Freundlich este descrisă de ecuația :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$$

(III.5.)

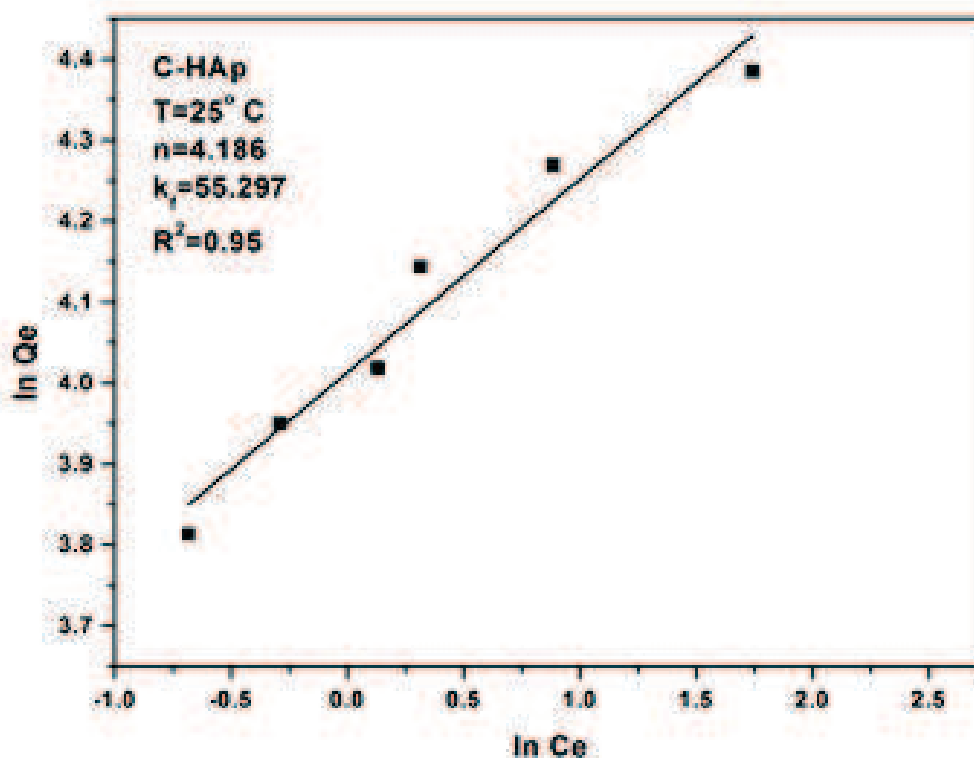
unde  $Q_e$  este cantitatea de material adsorbit la echilibru (mg/g),  $C_e$  este concentrația de echilibru a ionului metalic (mg/L) iar  $k_f$  [ $\text{mg/g} (\text{mg/L})^{-1/n}$ ] și  $n$  sunt constante

Freundlich care reprezintă capacitatea de adsorbție, respectiv intensitatea de adsorbție a adsorbantului.

Cele două constante Freundlich pot fi determinate din reprezentarea grafică ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) din forma liniară a ecuației Freundlich :

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.6.})$$

În Figurile III.50. și III.51. sunt redate reprezentările grafice ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru experimentele de adsorbție de ioni pe plumb pe pulberi de C-HAp și N-HAp.

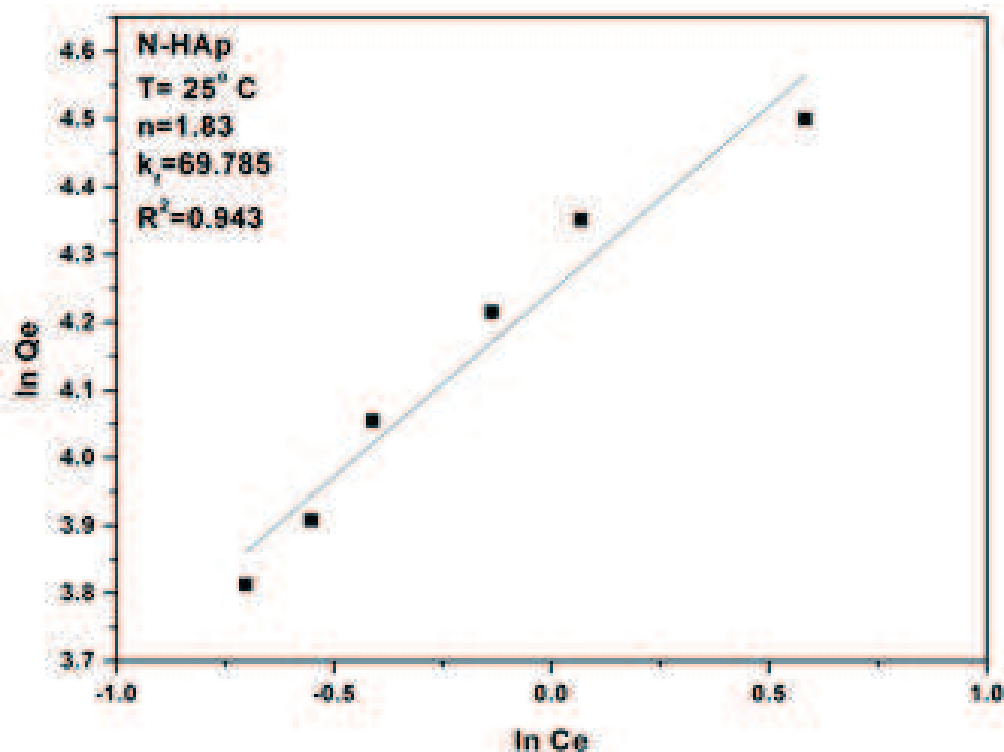


**Figura III.50:** Reprezentarea grafică a ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către C-HAp.

Constanta  $k_f$  este un indicator al capacității de adsorbție, în timp ce  $1/n$  este o funcție a puterii de adsorbție în cadrul procesului [92]. Dacă  $n=1$ , atunci separarea celor două faze este independentă de concentrație.

Dacă valoarea  $1/n$  se situează sub 1 acest lucru indică un proces de adsorbție normal. Pe de altă parte dacă valoarea  $1/n$  este mai mică decât 1, acest lucru indică un proces de adsorbție cooperativ [93]. Conform teoriei din literatura de specialitate dacă valoarea lui  $n$  se află între unu și zece, acest lucru indică un proces de adsorbție favorabil [94].

Valorile obținute pentru  $n$  din reprezentările grafice ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru experimentele de adsorbție de ioni pe plumb pe pulberi de C-HAp și N-HAp au fost mai mari decât 1 ceea ce conduce la o valoare a  $1/n < 1$  semnificând astfel un proces de adsorbție normal.



**Figura III.51:** Reprezentarea grafică a ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către N-HAp.

În Tabelul III.5. sunt redate valorile atât pentru constantele Langmuir cât și pentru constantele Freundlich obținute în cadrul experimentelor de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase utilizând pulberi de C-HAp și N-HAp.

Tabel III.5. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția de  $Pb^{2+}$  pe pulberi de C-HAp și N-HAp.

Proba	Langmuir			Freundlich		
	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	n	$k_f$
C-HAp	0.999	85.25	2.016	0.95	4.186	55.297
N-HAp	0.997	99.304	2.347	0.943	1.83	69.785

### III.5.2. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de $Pb^{2+}$ materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu

În Figurile III.52. și III.53. este prezentată eficiența de adsorbție a ionilor  $Pb^{2+}$  în funcție de concentrația inițială de  $Pb^{2+}$  din soluție. Se poate observa că eficiența de îndepărtare a plumbului depinde atât de concentrația inițială de  $Pb^{2+}$  cât și de tipul de nanocompozit pe baza de hidroxiapatită utilizat. Pentru o concentrație de plumb de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , eficiența de îndepărtare a fost de 99.98% în cazul nanocompozitelor de tip

Th:HAp si de 98,6% pentru nanocompozitelor de tip MTh:HAp, demonstrând astfel că materialul adsorbant (HAp) are o afinitate puternică pentru ionii de  $Pb^{2+}$  dependența de dimensiunea și porozitatea materialului (Th:HAp >MTh :HAp).

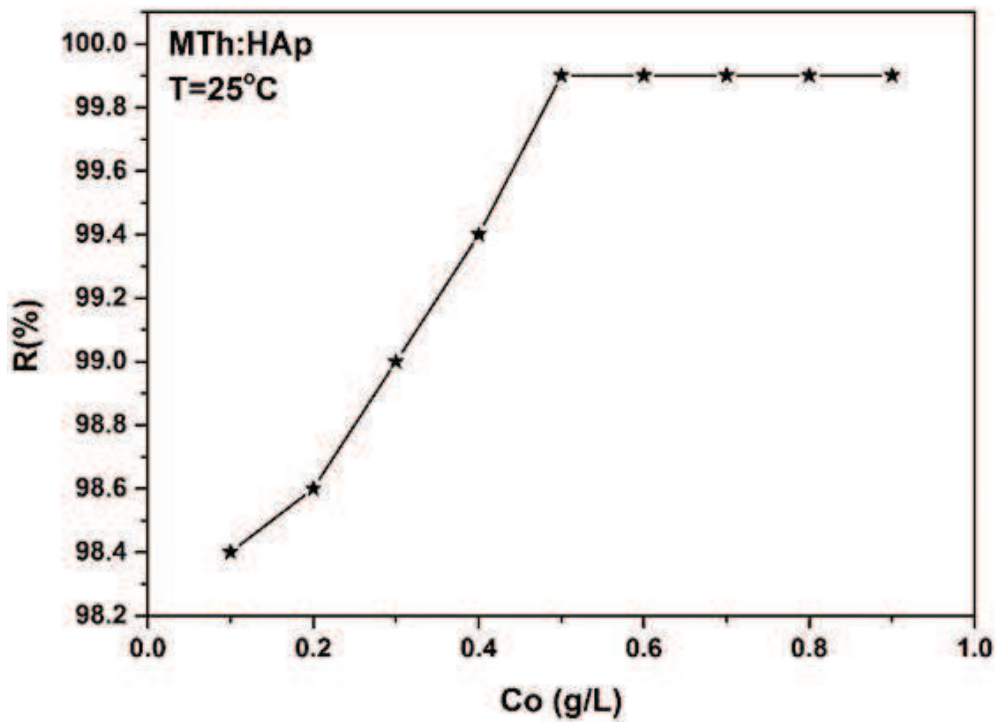


Figura III.52: Efectul concentrației inițiale de  $Pb^{2+}$  asupra procesului de îndepărtare a plumbului cu ajutorul MTh:HAp.

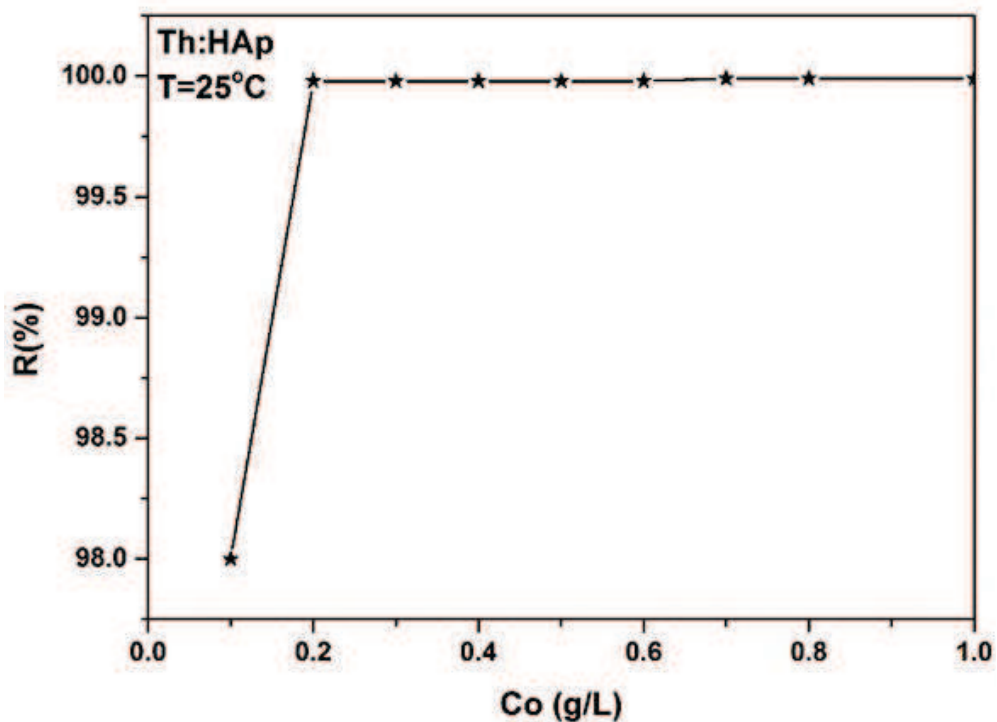
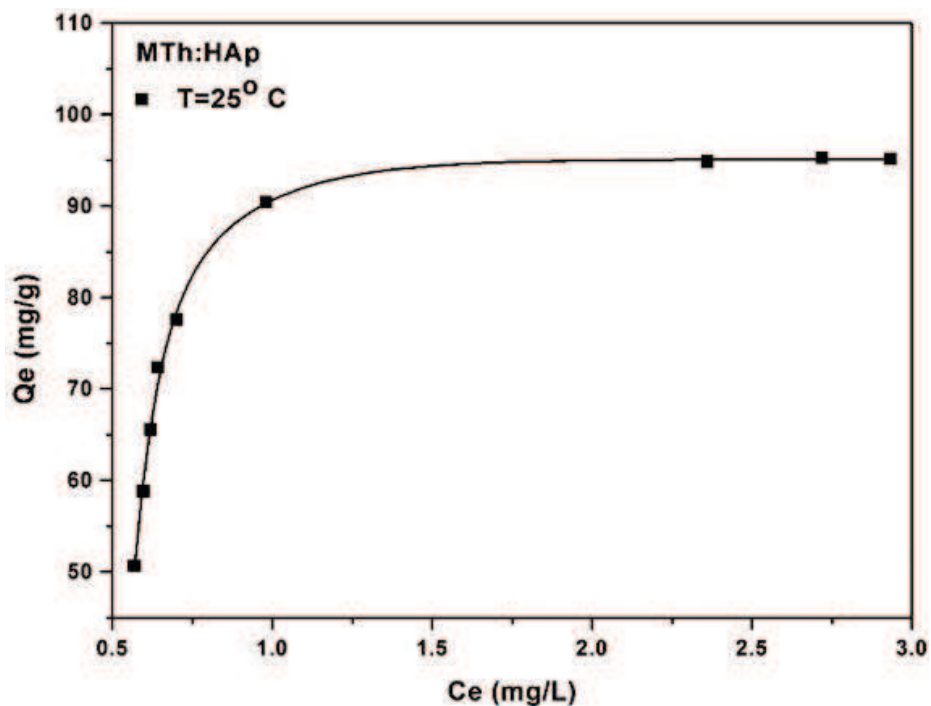
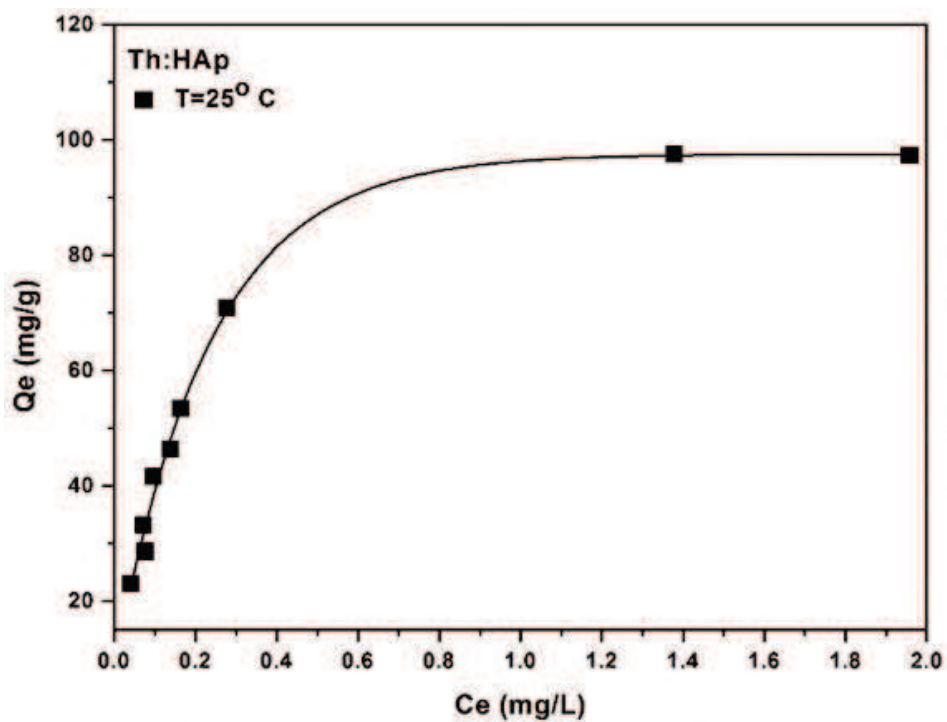


Figura III.53: Efectul concentrației inițiale de  $Pb^{2+}$  asupra procesului de îndepărtare a plumbului cu ajutorul Th:HAp.

În Figurile III.54. și III.55. sunt redate reprezentările grafice ale ionilor  $Pb^{2+}$  adsorbiți pe unitatea de masă de către pulberile de MTh:HAp și Th:HAp, ( $Q_e$ ) în funcție de concentrația de  $Pb^{2+}$  rămasă în soluție ( $C_e$ ).



**Figura III.54:** Reprezentarea grafică a cantității de material adsorbit la echilibru în funcție de concentrația de echilibru pentru adsorbția ionilor  $Pb^{2+}$  pe pulberi MTh:HAp.



**Figura III.55:** Reprezentarea grafică a cantității de material adsorbit la echilibru în funcție de concentrația de echilibru pentru adsorbția ionilor  $Pb^{2+}$  pe pulberi de Th:HAp.



Reprezentările grafice ale  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$  pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către MTh:Hap și Th:Hap sunt prezentate în Figurile III.56. și III.57.

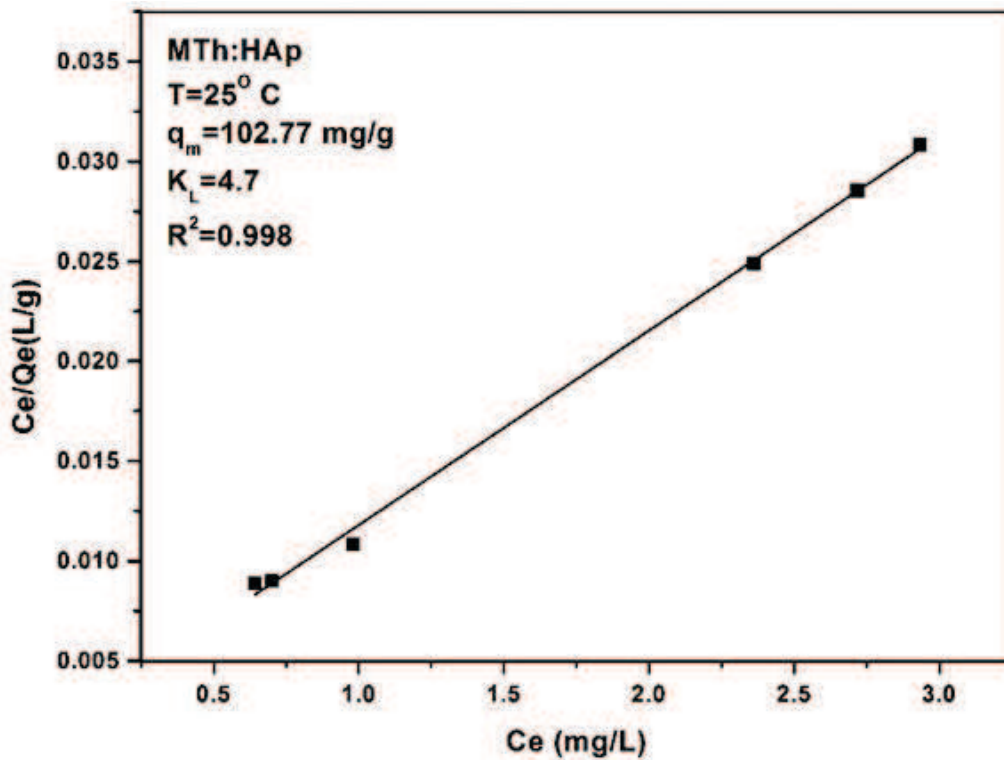


Figura III.56: Reprezentarea grafică a  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$  pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către MTh:HAp.

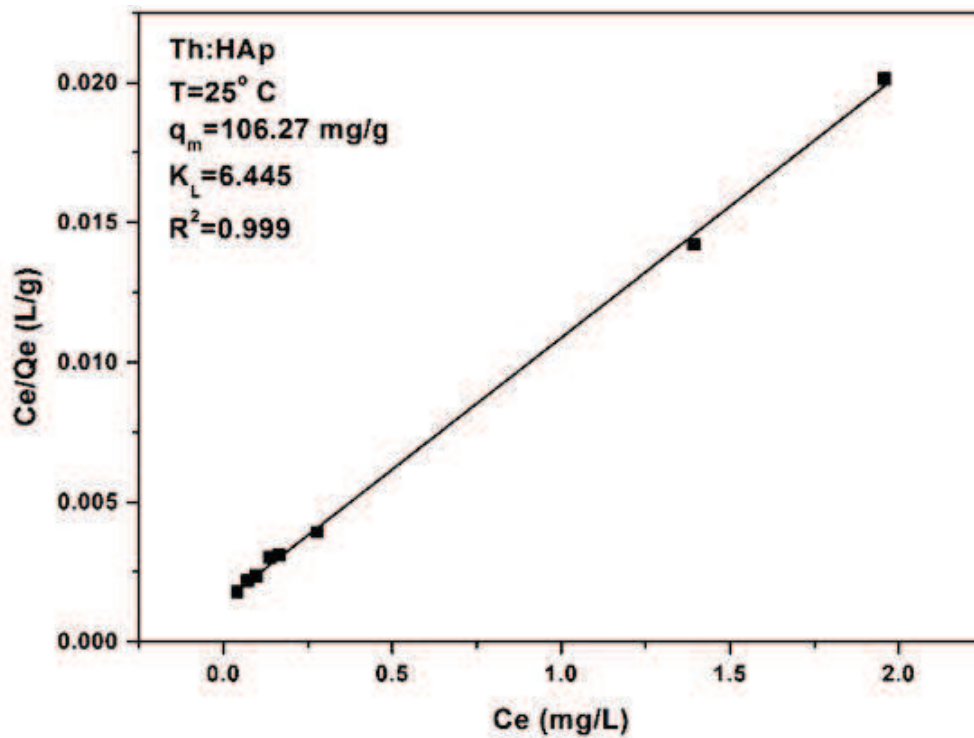
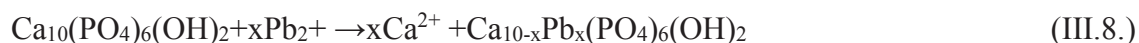


Figura III.57: Reprezentarea grafică a  $(C_e/Q_e)$  în funcție de  $(C_e)$  pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către Th:HAp.

La temperatura ambiantă, coeficientul  $R^2$  dedus din izoterma Langmuir are valoarea egală cu 0.999 pentru Th:Hap și 0.998 pentru MTh:HAp.

Studiile efectuate în cadrul acestei lucrări au arătat că adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$  din apele contaminate este influențată de tipul de material utilizat. Studii anterioare [95] au arătat că este posibilă formarea unei apatite cu plumb stabile ( $Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$ ) prin intermediul mecanismului de schimb ionic, unde ionii  $Pb^{2+}$  prezenți în soluție înlocuiesc ionii  $Ca^{2+}$  din structura hidroxiapatitei. Mai mult decât atât, pulberile de  $Pb_{(10-x)}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$  cu conținut crescut de calciu sunt instabile [96]. Așadar, pentru a adsorbi o cantitate mai mare de plumb (sau orice alt poluant) hidroxiapatita ar trebui să aibă un grad de solubilitate mare. În studiile anterioare referitoare la eliminarea ionilor de plumb din soluție apoasă cu ajutorul hidroxiapatitei [96], au fost evidențiate două mecanisme dominante în ceea ce privește capacitatea pulberii de HAp de a prelua cationi bivalenți. În acord cu T. Suzuki și colaboratorii [97], primul mecanism se referă la adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$  la suprafața HAp urmată de reacția de schimb ionic între ionii de  $Pb^{2+}$  adsorbiți și ionii de  $Ca^{2+}$  prezenți în rețeaua cristalină a HAp:



Cel de-al doilea mecanism propus de Q.Y. Masi colaboratorii [98] și Y.P. Xu și colaboratori [99] constă în dizolvarea HAp în soluție apoasă conținând ioni de  $Pb^{2+}$ , urmată de precipitarea hydroxypyromorphite [ $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , HPy]:

Dizolvare:



Precipitare:



În urma reacției dintre pulberile de MTh:HAp și Th:HAp și soluții cu conținut de ioni  $Pb^{2+}$ , ionii de plumb au fost îndepărtați din soluții, iar hidroxiapatita s-a dizolvat. Pulberile de MTh:HAp și Th:HAp au prezentat o eficiență sporită de înlăturare a ionilor de plumb. Mai mult decât atât, conform rezultatelor eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb, nanocompozitelor de tip Th:HAp au prezentat cea mai mare eficiență în adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$ , observandu-se o îndepărtare completă a plumbului din apele contaminate, în acest caz.

Constantele Langmuir,  $q_m$  și  $K_L$ , reprezentând capacitatea maximă de adsorbție, respectiv energia constantă asociată căldurii de adsorbție au fost, de asemenea, determinate utilizând reprezentarea grafica a formei liniare a ecuației Langmuir.

Astfel, cea mai mare valoare pentru capacitatea maximă de adsorbție ( $q_m$ ), 106.27 mg(Pb)/g a fost obținută în cazul nanocompozitelor de tip Th:HAp. De asemenea, pentru constanta  $K_L$  s-a obținut valoarea 6.445 L/mg.

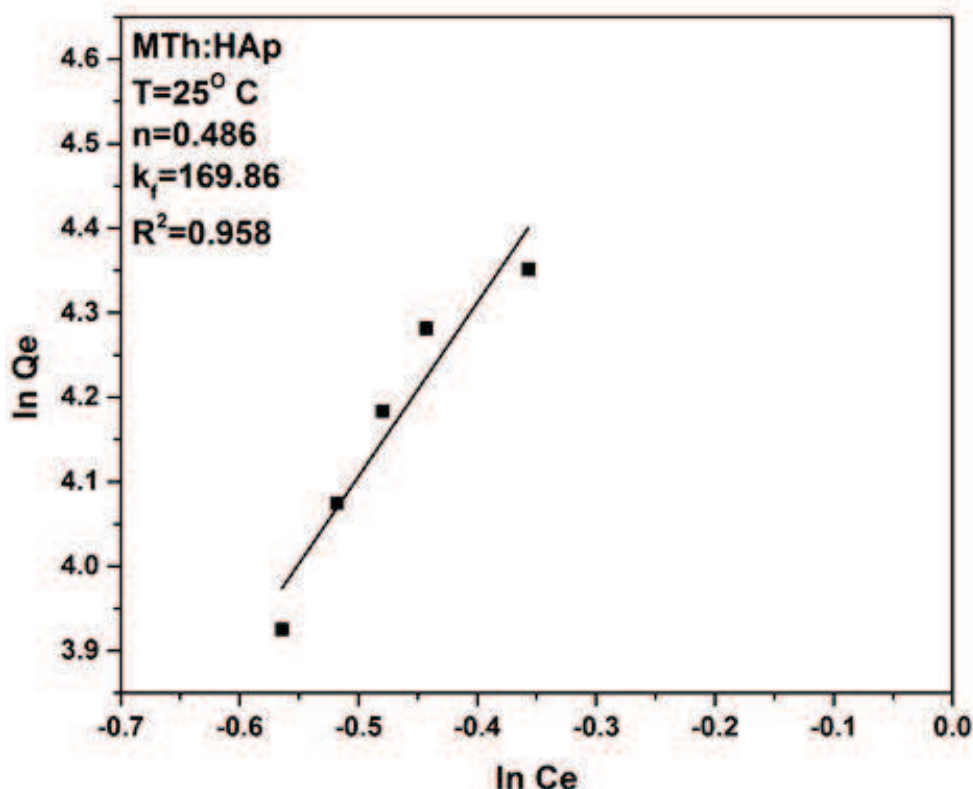
În cazul nanocompozitelor de tip MTh:HAp capacitatea maximă de adsorbție ( $q_m$ ) calculată din reprezentarea grafica a formei liniare a ecuației Langmuir a fost de 102.77 mg(Pb)/g, iar pentru constanta  $K_L$  s-a obținut valoarea de 4.7 L/mg.

Rezultatele obținute în urma determinării constantelor Langmuir sunt în acord cu rezultatele obținute pentru eficiența îndepărtării ionilor de plumb demonstrând astfel că

afinitatea pentru ionii de  $Pb^{2+}$  crește în funcție de dimensiunea și porozitatea materialului (Th:HAp > MTh:HAp).

Pentru o mai bună înțelegere a mecanismelor implicate în procesul de îndepărtare a ionilor de plumb de către pulberile de MTh:HAp și Th:HAp s-a utilizat, de asemenea, și modelul Freundlich.

În Figurile III.58 și III.59. sunt redată reprezentările grafice ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru experimentele de adsorbție de ioni pe plumb pe pulberi de MTh:HAp și Th:HAp.

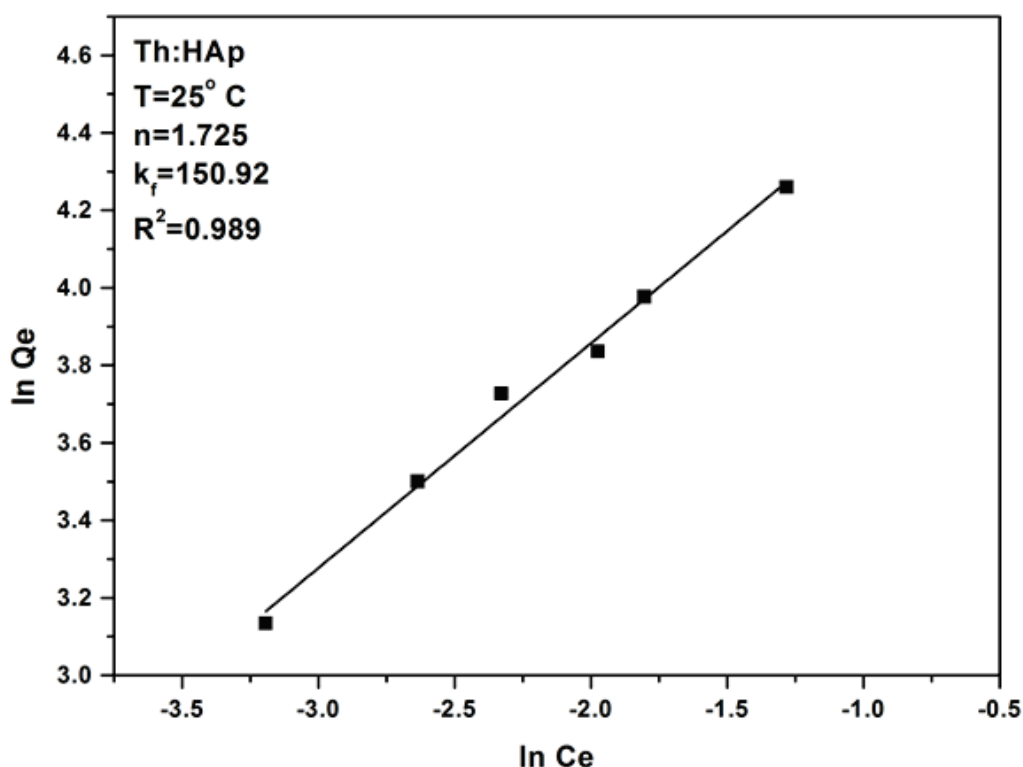


**Figura III.58:** Reprezentarea grafică a ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către MTh:HAp.

Valoarea obținută pentru n din reprezentarea grafică ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru experimentele de adsorbție de ioni pe plumb pe pulberi de Th:HAp a fost mai mare decât 1, ceea ce conduce la o valoare a  $1/n < 1$  semnificând astfel un proces de adsorbție normal.

Pentru experimentele de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase de către nanocompozite de tip MTh:HAp, valoarea pentru n din reprezentările grafice ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) a fost de 0.486, ceea ce indică o valoare mai mică decât 1 a lui  $1/n$ , semnificând astfel un proces de adsorbție cooperativ.

În tabelul III.6. sunt redată valorile atât pentru constantele Langmuir cât și pentru constantele Freundlich obținute în cadrul experimentele de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase utilizând nanocompozite de tip MTh:HAp și nanocompozite de tip Th:HAp.



**Figura III.59:** Reprezentarea grafică a ( $\ln Q_e$ ) în funcție de ( $\ln C_e$ ) pentru îndepărtarea ionilor  $Pb^{2+}$  de către Th:HAp.

Tabel III.6. Constantele izotermelor Langmuir și Freundlich pentru adsorbția de  $Pb^{2+}$  pe pulberi de MTh:HAp și Th:HAp.

Proba	Langmuir			Freundlich		
	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$	$R^2$	n	$k_f$
MTh:HAp	0.998	102.77	4.7	0.958	0.486	169.86
Th:HAp	0.999	106.27	6.445	0.989	1.725	150.92

### III.5.3. Studiul eficienței de îndepărtare a ionilor de $Pb^{2+}$ a nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperită cu dextran

Rezultatele privind capacitatea de adsorbție a ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase la diferite valori ale pH-ului (pH 3 și pH 6) de către pulberile de hidroxiapatită acoperită cu dextran (DHAp), cuantificată cu ajutorul unui spectrometru de absorbție atomică în flacără, sunt prezentate în Tabelul 1. Capacitatea DHAp de a adsorbi ioni de plumb din soluții apoase precum și procentul de ioni de plumb îndepărtat din soluțiile apoase de către pulberile de DHAp sunt prezentate în Figura III.60

Capacitatea de adsorbție ( $q_t$ ), care reprezintă cantitatea de metal reținută pe unitatea de masă a adsorbantului la un timp  $t$  a fost calculată folosind următoarea ecuație:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (\text{mg metal} \frac{\text{ion}}{\text{g}} \text{DHAP}) \quad (\text{III.11})$$

iar procentul de ioni de  $\text{Pb}^{2+}$  îndepărtați din soluțiile apoase la echilibru a fost calculat cu formula:

$$R(\%) = 100 \times \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (\text{III.5})$$

unde  $C_i$  și  $C_f$  sunt concentrațiile ionilor de metal (inițial și final) din soluțiile apoase (mg/L),  $C_e$  este concentrația de ioni de metal a soluției la echilibru (mg/L),  $V$  reprezintă volumul soluției (L), iar  $m$  este cantitatea de pulbere DHAP folosită în experimente (g).

Tabel III.7 : Adsorbția de ioni  $\text{Pb}^{2+}$  din soluții apoase la diferite valori ale pH-ului de către pulberile de DHAP după 24 h.

	$\text{Pb}^{2+}$ adsorbit (mg/L)	$\text{Pb}^{2+}$ (mg/L)
pH 3	14.226	15.27
	15.563	
	16.023	
pH 6	4.365	5.506
	6.258	
	5.895	

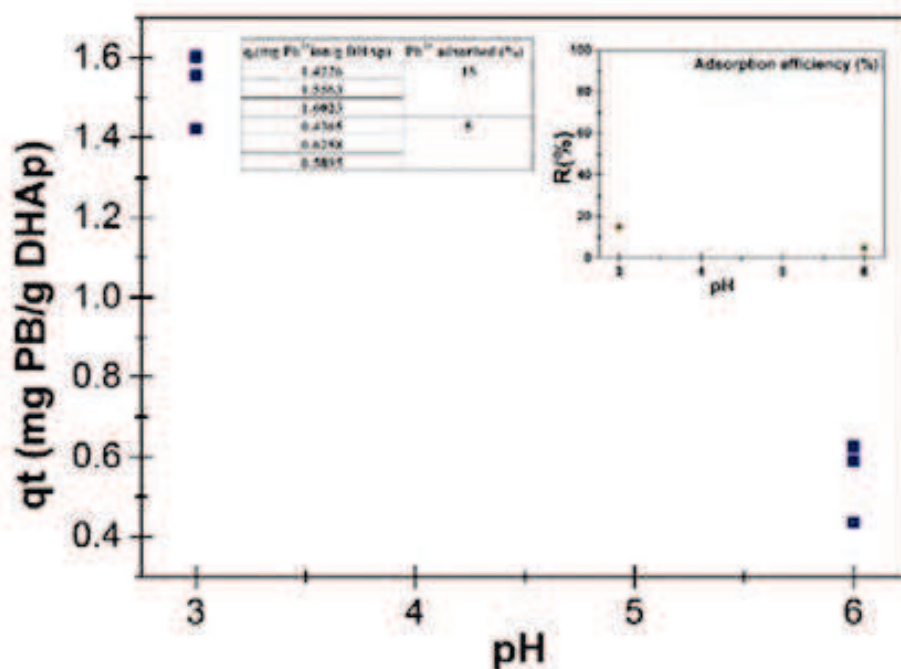


Figura III.60: Capacitatea de adsorbție ( $q_t$ ) a pulberilor DHAP și eficiența acestora în adsorbția ionilor  $\text{Pb}^{2+}$  din soluții apoase la pH 3 și pH 6.



Rezultatele experimentelor de îndepărtare a ionilor de plumb din soluții apoase utilizând DHAp au arătat că pH-ul soluției influențează capacitatea pulberilor de DHAp de a elimina ionii de  $Pb^{2+}$ . După cum se poate vedea în Tabelul III.7, cantitatea de plumb adsorbită de nanopulberile de DHAp a crescut de la 5% până la 15% atunci când pH-ul soluției a scăzut la pH 3. Capacitatea DHAp de a adsorbi ioni de plumb din soluții apoase precum și procentul de ioni de plumb îndepărtat din soluțiile apoase de către pulberile de DHAp sunt prezentate în Figura III.60.

### III.6. Studiul proprietăților biologice ale materialelor ceramice cu aplicații în remedierea mediului

Biocompatibilitatea și activitatea antimicrobiană a materialelor cu aplicații în remedierea apelor și/sau contaminate sunt proprietăți foarte importante deoarece acestea vor fi introduse direct în ecosistem afectând astfel flora și fauna existând riscul de a intra la un moment dat în contact direct sau indirect cu organismul uman.

Astfel, toate materialele care sunt elaborate cu scopul de a fi utilizate în remedierea mediului (ape sau soluri) trebuie să fie supuse unor teste pentru a stabili riscurile pe care le-ar putea produce atât asupra ecosistemului cât și asupra organismelor vii.

În prezent una dintre cele mai mari probleme cu care se confruntă la scară mondială domeniul sănătății publice este reprezentată de capacitatea microorganismelor de a dezvolta rezistența la antibioticele existente pe piață. De aceea introducerea materialelor structurate în mediul înconjurător trebuie monitorizată cu atenție în ceea ce privește capacitatea acestora de a înhiba sau stimula activitatea microbiană a unor specii de bacterii sau fungi deja existente în mediu, putând astfel să prezinte un potențial risc de sănătate pentru oameni.

Speciile microbiene de interes actual aparțin unui spectru foarte larg, de agenți patogeni Gram pozitivi, Gram negativi cât și unor specii de fungi.

Bacteriile sunt considerate cele mai vechi forme de viață existente, având o foarte mare adaptabilitate la condițiile de mediu și sunt foarte răspândite în aer, apă, sol, pe obiecte, alimente și organisme.

Speciile de bacterii care se găsesc în natură, joacă un rol important în mineralizarea compușilor organici, fiind astfel responsabile de realizarea circuitului elementelor în natură (azot, fosfor, potasiu, calciu, magneziu și microelemente). Unele specii pot contribui la formarea substanțelor humice, îmbogățind solul în materie organică, iar altele au capacitatea de a produce antibiotice care pot inhiba, reduce sau limita dezvoltarea unor microorganisme în ape sau soluri fiind astfel responsabile de menținerea sau schimbarea echilibrului biologic care există în ape și soluri. De asemenea, există și grupe de bacterii care au ca rol fixarea azotului atmosferic. Anumite grupe de bacterii produc procese fermentative utile dacă sunt distribuite în medii specifice pe când altele au capacitatea de a secreta enzime extracelulare cu care lizează unele bacterii sau ciuperci. Deși atât de utile în ciclul cotidian al naturii, apariția infecțiilor datorate microorganismelor reprezintă una dintre cele mai mari probleme cu care se confruntă în prezent la scara mondială domeniul sănătății publice. De aceea, studiul dezvoltării și a condițiilor benefice proliferării sau inhibării microorganismelor se regăsește printre principalele teme de cercetare la nivel mondial. Înțelegerea dezvoltării de microorganisme rezistente la antibiotice și care prezintă un risc ridicat

asupra sănătății oamenilor a fost posibilă prin utilizarea de teste specifice calitative și cantitative *in vitro*.

Studiile noastre s-au axat pe evaluarea proprietăților antimicrobiene ale unor materialelor ceramice cu aplicații în remedierea mediului asupra unora dintre cei mai des întâlniți agenți patogeni. Astfel, activitatea antimicrobiană a pulberilor de C-HAp, N-HAp, MTh:HAp, Th:HAp și DHAp, a fost studiată pe tulpini bacteriene frecvent implicate în etiologia unor procese infecțioase, Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa* 1397 [100], *Escherichia coli* ATCC 25922 [101-102]) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* ATCC 25293 [105-106], *Bacillus subtilis* [103-104], *Enterococcus faecalis* ATCC 29212), cât și pe o tulpină levurică de *Candida albicans* ATCC 26790 [107].

### III.6.1. Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului

#### i. Studii de biocompatibilitate ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului

Cuantificarea viabilității celulare în cazul expunerii celulelor HeLa la o suspensie de nanoparticule de C-HAp și N-HAp (50mg/10ml) diluată de 200x. În Figura III.61 sunt prezentate imagini de microscopie în fluorescența ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de C-HAp (B) și N-HAp (C) timp de 24 de ore. De asemenea, este prezentată și o imagine a unei culturi de celule HeLa netratate, ca și proba etalon (A).

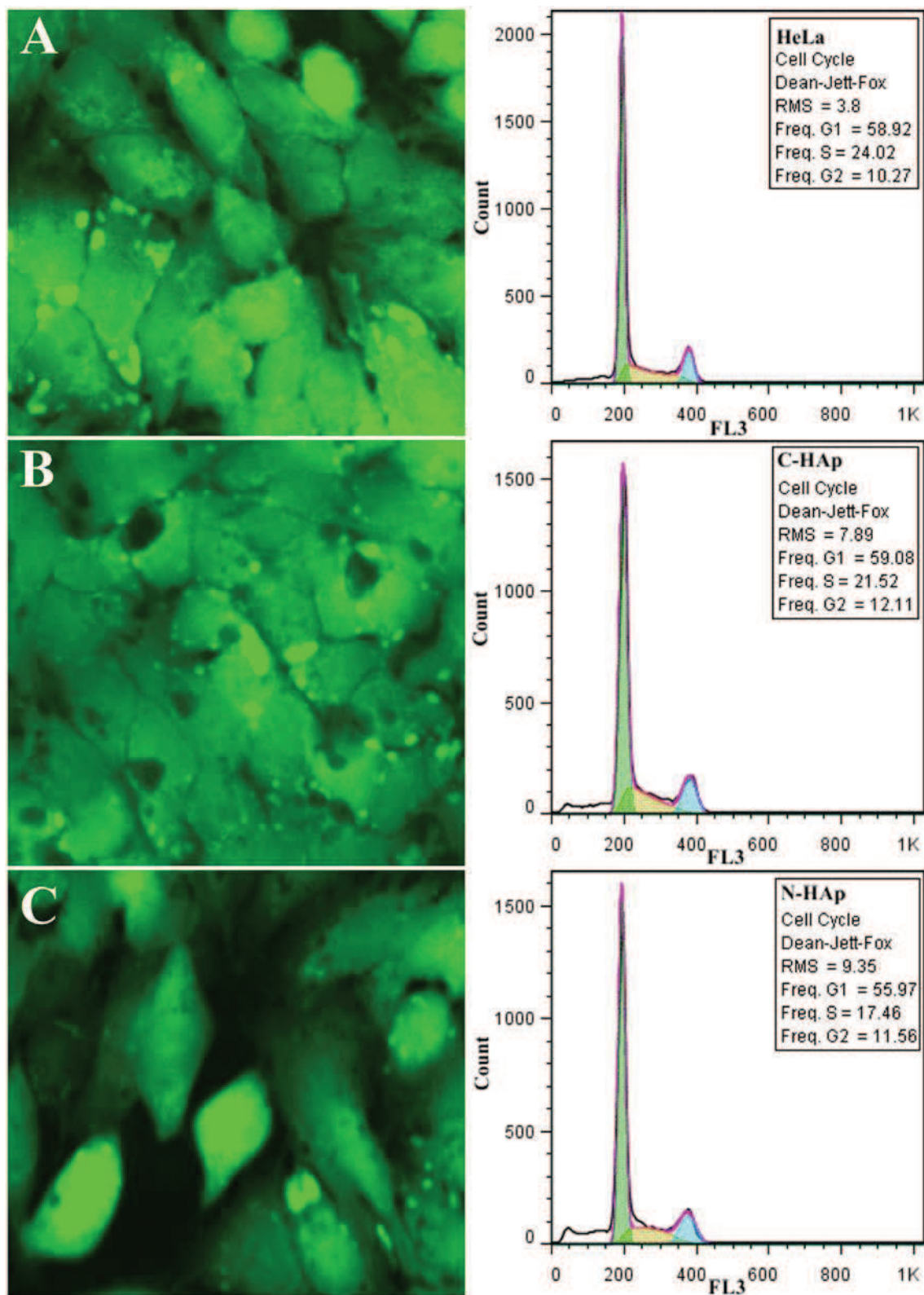
Din Figura III.61. se poate observa că atât în cazul celulelor HeLa tratate cu o suspensie de nanoparticule de C-HAp cât și în cazul celulelor HeLa tratate cu o suspensie de nanoparticule de N-HAp nu sunt prezente modificări morfologice în comparație cu controlul (A). Celulele au o formă poligonală indiferent de tipul de nanoparticule la care au fost expuse.

Din observațiile de fluorescență se poate vedea că un mare avantaj al pulberilor de hidroxiapatită la scara nanometrică și comercială este acela că acestea nu prezintă citotoxicitate asupra celulelor HeLa.

În Figura III.61. sunt prezentate, de asemenea și diagramele obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (control) sau tratate cu nanoparticule de C-HAp și N-HAp.

Analiza diagramelor obținute confirmă că, în culturile de celule tratate cu pulberi de C-HAp și pulberi de N-HAp, fazele ciclului celular al culturilor de celule HeLa precum și durata acestuia prezintă un spectru similar celui corespunzător celulelor netratate. Comportamentul ciclului celular obținut în urma expunerii celulelor HeLa la pulberile de C-HAp și N-HAp arată că aceste materiale nu prezintă toxicitate.

În urma evaluării proprietăților de biocompatibilitate prin citometrie în flux s-a observat că materialele investigate nu alterează progresia ciclului celular normal. Mai mult decât atât parametrii obținuți pentru fiecare etapă a ciclului celular are valori comparabile cu cele obținute în cazul culturilor celulare netratate (control).

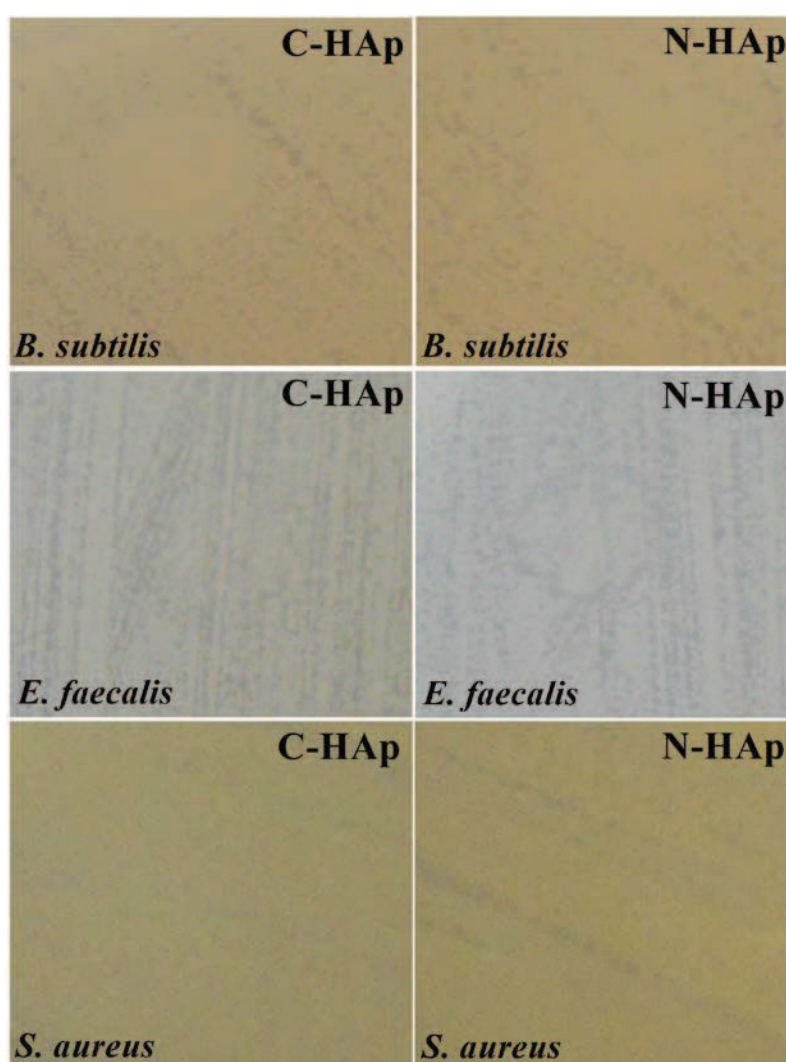


**Figura III.61:** Imagini de microscopie de fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de C-HAp (B) și N-HAp (C) timp de 24 de ore. (A-control) și diagrame obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (control) sau tratate cu nanoparticule de C-HAp și N-HAp.

- ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale hidroxiapatitei la scară nanometrică și comercială cu aplicații în remedierea mediului

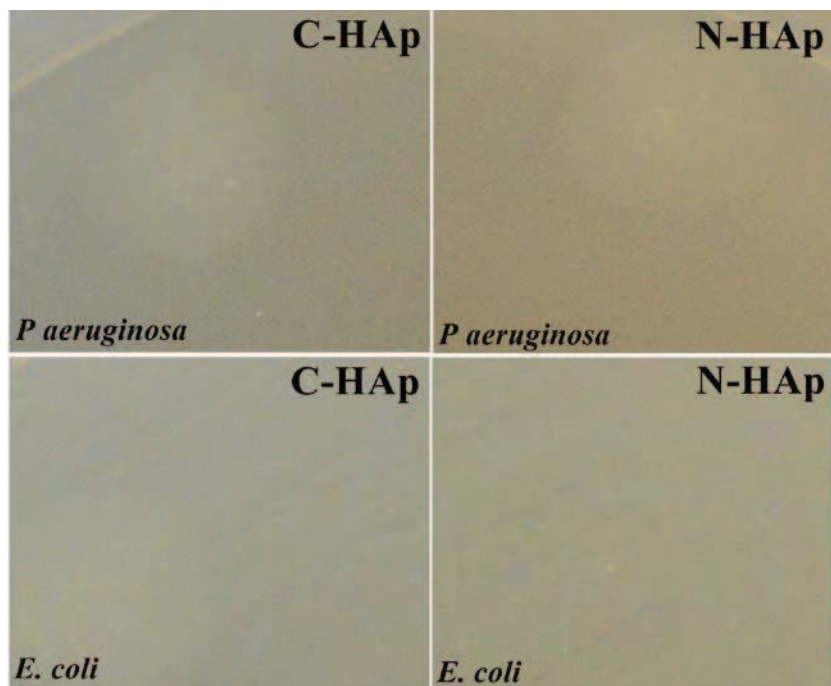
Unul dintre cele mai studiate materiale datorită proprietăților sale deosebite de biocompatibilitate pentru a fi utilizate în aplicații biomedicale, precum implanturi, straturi subțiri și proteze este hidroxiapatita (HAp). În prezent, hidroxiapatita sintetică este utilizată ca biomaterial pentru multe aplicații atât în stomatologie cât și ortopedie [108]. În acest context, apariția infecțiilor postoperatorii reprezintă o problemă majoră de sănătate și la nivel mondial se încearcă dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți antibacteriene. Astfel, obținerea de materiale pe baza de hidroxiapatită cu proprietăți antimicrobiene reprezintă una dintre cele mai de actualitate domenii de cercetare.

În Figurile III.62-64 sunt prezentate rezultatele obținute în cadrul analizei cantitative a activității antimicrobiene a pulberilor C-HAp și N-HAp.

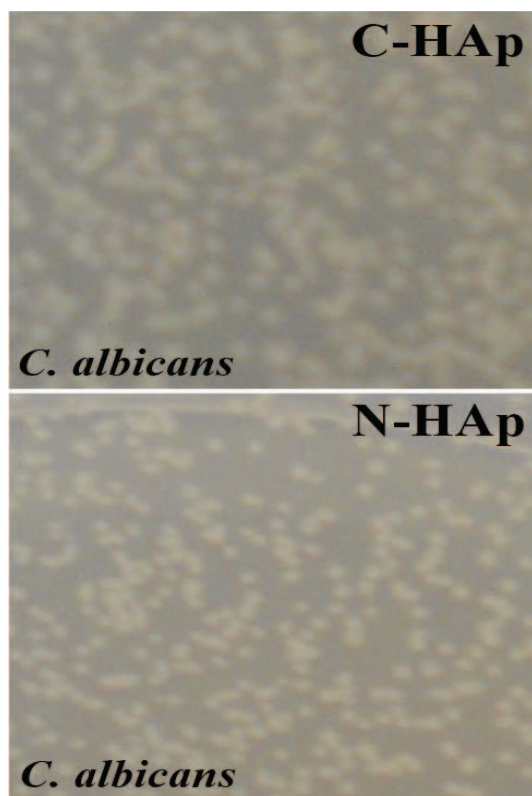


**Figura III.62:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de C-HAp și N-HAp, asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293)





**Figura III.63:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de C-HAp și N-HAp, asupra bacteriilor Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa* 1397, *Escherichia coli* ATCC 25922).



**Figura III.64:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de C-HAp și N-HAp, asupra tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790.



În Figura III.62. sunt prezentate rezultatele analizei calitative a activității antimicrobiene a compușilor testați asupra bacteriilor Gram-pozitive.

După cum se poate observa din imagini pulberile C-HAp și N-HAp nu au prezentat nici un efect inhibitor sau bactericid asupra tulpinilor de bacterii Gram-pozitive care au fost testate

Rezultatele analizei calitative a activității antimicrobiene a pulberilor de C-HAp și N-HAp asupra bacteriilor Gram-negative sunt prezentate în Figura III.63. Se poate observa că dezvoltarea tulpinilor de *Pseudomonas aeruginosa* 1397 și *Escherichia coli* ATCC 25922 nu a fost influențată de C-HAp și N-HAp. Rezultate similare au fost observate atunci când s-a studiat activitatea antifungică a nanopulberilor de C-HAp și N-HAp. Se poate observa clar că pulberile de C-HAp și N-HAp nu conduc la inhibarea dezvoltării tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790 (Figura III.64).

După cum se poate remarca nanoparticulele de C-HAp sau N-HAp nu influențează dezvoltarea tulpinilor microbiene (bacterii gram pozitive, gram negative sau fungi). Nici o activitate antimicrobiana a pulberilor de C-HAp și N-HAP nu a fost observată în cazul tulpinilor studiate.

### III.6.2 Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remediarea mediului

#### *i. Studii de biocompatibilitate ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații în remediarea mediului*

În Figura III.65. sunt prezentate imagini de microscopie în fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de MTh:HAp(B) și Th:HAp (C) timp de 24 de ore și diagrame obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (control) sau tratate cu nanoparticule de MTh:HAp și Th:HAp. De asemenea este prezentată și o imagine a unei culturi de celule HeLa netratate, ca și proba martor.

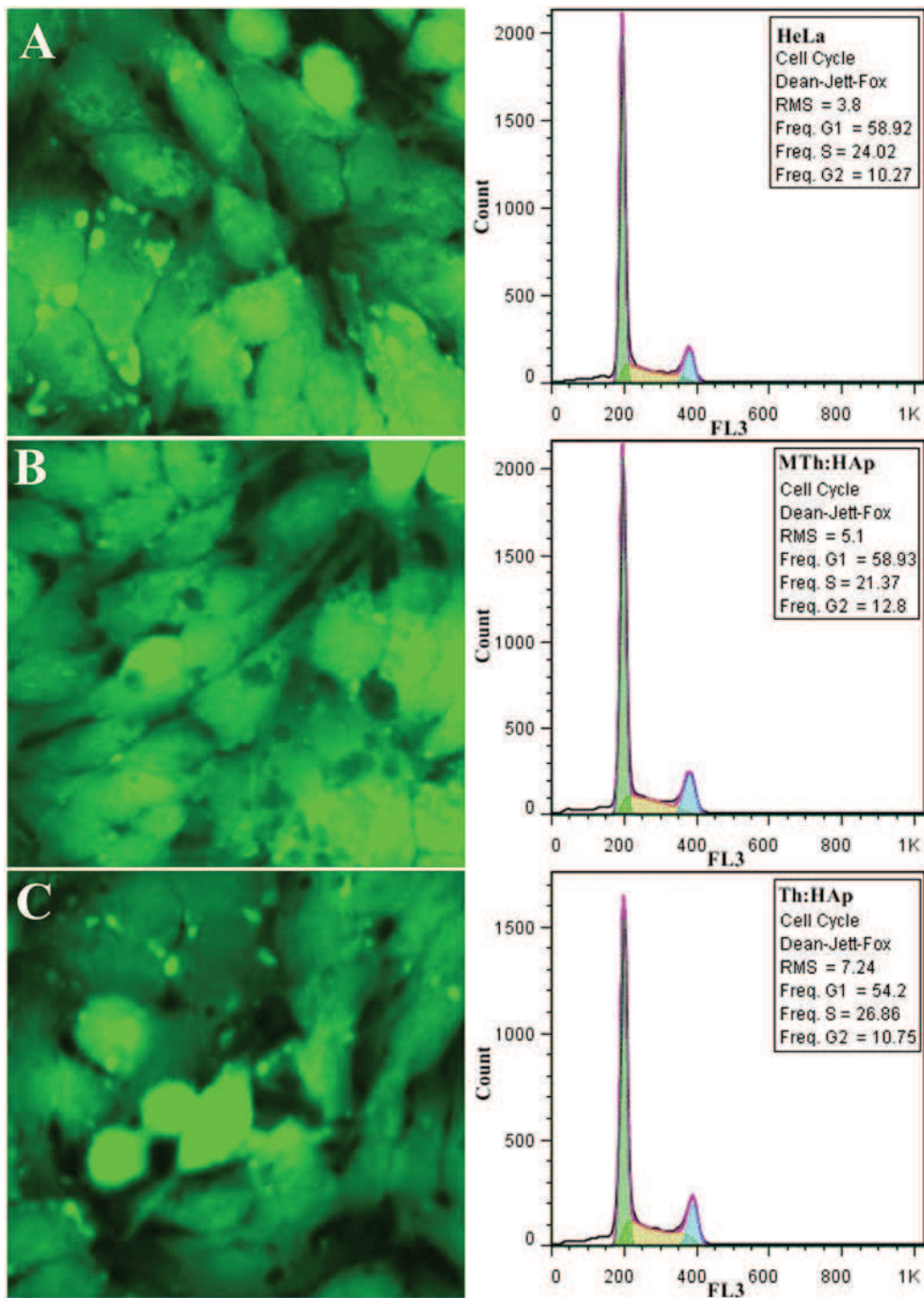
Din Figura III.65. se poate observa că atât în cazul celulelor HeLa tratate cu o suspensie de MTh:HAp cât și în cazul celulelor HeLa tratate cu o suspensie de Th:HAp nu sunt prezente modificări morfologice în comparație cu controlul (A). Celulele au o formă poligonală indiferent de tipul de nanoparticule la care au fost expuse.

Din observațiile de fluorescență se poate vedea că un mare avantaj al materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu este faptul că acestea nu prezintă citotoxicitate asupra celulelor HeLa.

Diagramele obținute în urma analizei prin citometrie de flux a culturilor de celule HeLa (control) cât și a culturilor de celule HeLa în prezența nanoparticule de MTh:HAp și Th:HAp sunt prezentate în Figura III.65. Rezultatele analizei prin citometrie de flux a culturilor celulare tratate cu nanoparticule de MTh:HAp și Th:HAp nu indică modificări structurale. După cum se poate observa (Figura III.65) histogramele ciclului celular atunci când celulele HeLa sunt tratate cu nanoparticule de MTh:HAp și Th:HAp prezintă distribuții de faze similare cu cele ale histogramei înregistrate pentru ciclul celular al culturilor de celule HeLa (control).

În urma evaluării proprietăților de biocompatibilitate prin citometrie în flux s-a observat ca materialele investigate, nu au modificat în mod semnificativ evoluția ciclului celular. Valorile obținute pentru ciclurile corespunzătoare fazelor G1, S, G2

atunci când celulele HeLa sunt tratate cu nanoparticule de MTh:HAp și Th:HAp sunt comparabile cu cele obținute în cazul controlului (culturi de celule HeLa netratate cu MTh:HAp și Th:HAp).

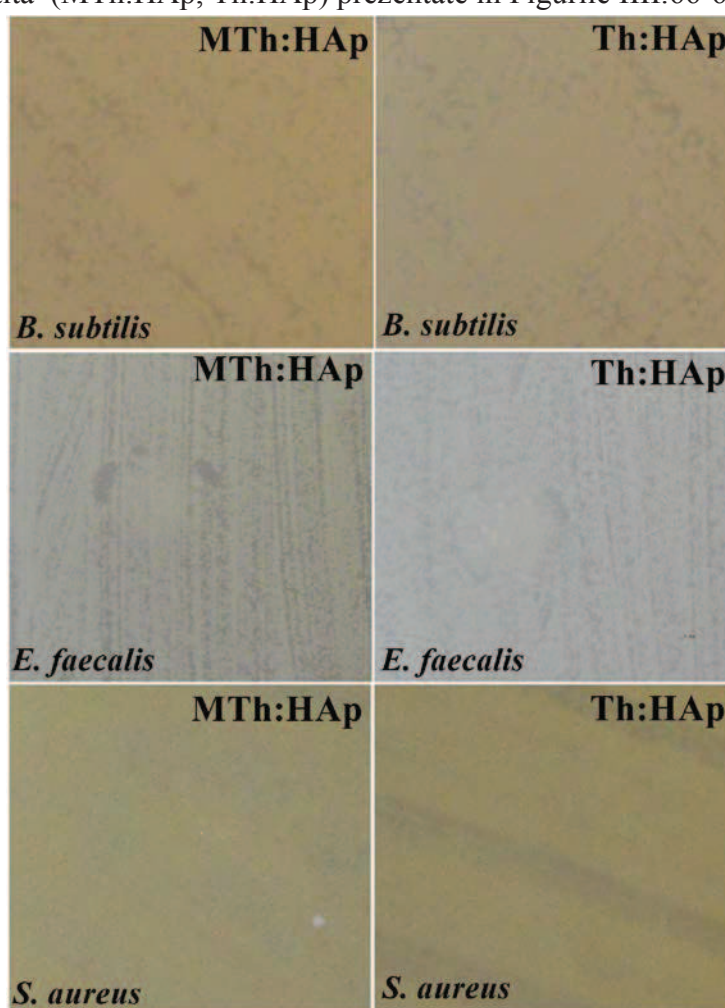


**Figura III.65:** Imagini de microscopie de fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de MTh:HAp (B) și Th:HAp (C) timp de 24 de ore. (A-control) și diagrame obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (control) sau tratate cu nanoparticule de MTh :HAp și Th :HAp.

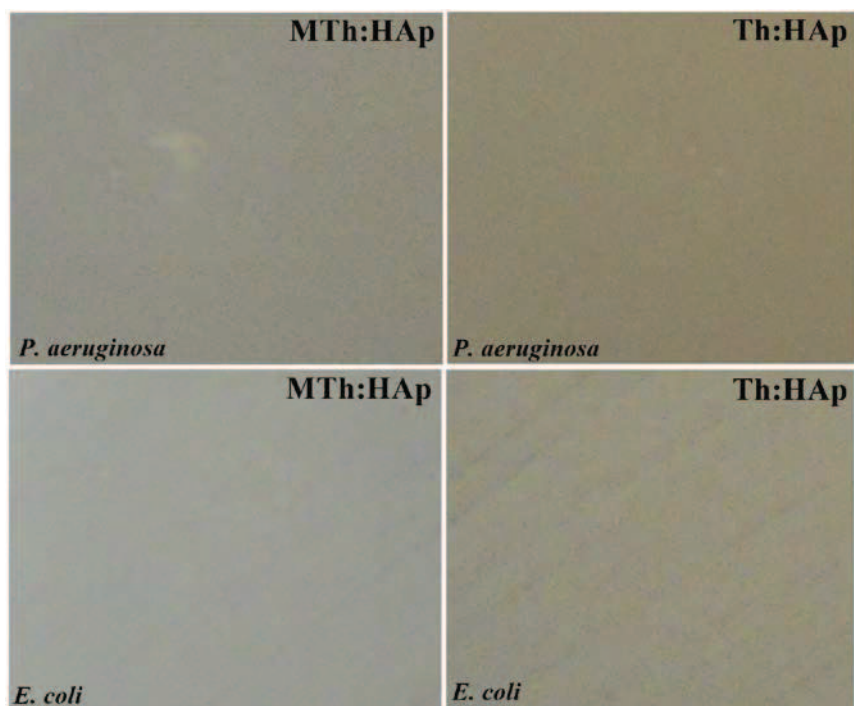
În concluzie putem spune ca materialele ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu (MTh:HAp si Th:HAp) posedă o buna biocompatibilitate și ar putea fi folosite în aplicații de remediere a mediului fără a prezenta un risc de toxicitate asupra ecosistemului.

- ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu cu aplicații in remedierea mediului

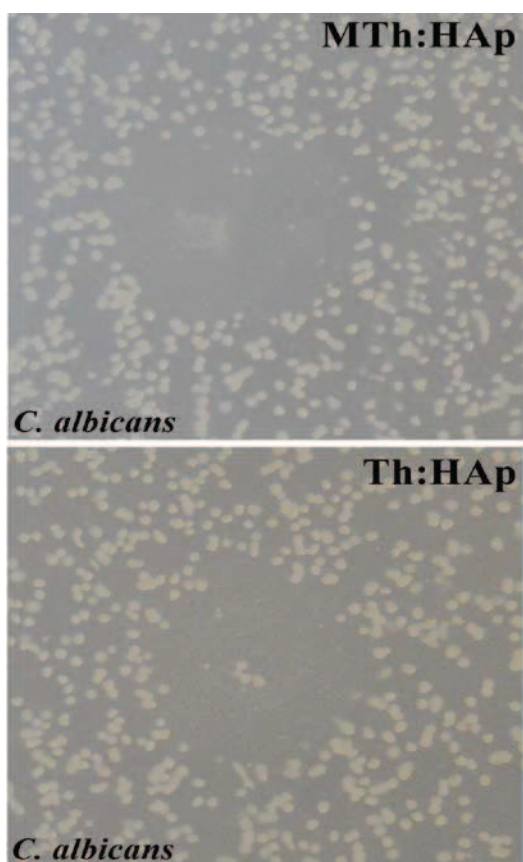
Proprietatile antimicrobiene ale materialelor ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită (MTh:HAp, Th:HAp) au fost evaluate atât în prezența unor bacterii gram pozitive și gram negative cât și în prezența unei tulpini levurice. Rezultatele evaluării calitative a activității antimicrobiene a materialelor poroase pe baza de hidroxiapatită (MTh:HAp, Th:HAp) prezentate în Figurile III.66-68.



**Figura III.66:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de MTh:HAp și Th:HAp, asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293).



**Figura III.67:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de MTh:HAp și Th:HAp, asupra bacteriilor Gram-negative (*Pseudomonas. aeruginosa* 1397, *Escherichia coli* ATCC 25922).



**Figura III.68:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de MTh:HAp și Th:HAp, asupra tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790.



Rezultatele evaluării calitative a activității antimicrobiene a nanocompozitelor de tip MTh:HAp și Th:HAp au pus în evidență efectul inhibitor al acestora asupra tulpinilor unor bacterii gram pozitive cum ar fi: *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212. Mai mult decât atât efectul bactericid al pulberilor de MTh:HAp și Th:HAp a fost clar observat în cazul tulpinilor de *B. subtilis* și *E. faecalis*. Pe de altă parte compușii testați (MTh:HAp și Th:HAp) nu au avut un efect bactericid sau bacteriostatic împotriva tulpinii de *S. aureus*.

Mai mult decât atât, studiile privind activitatea antimicrobiană a nanocompozitelor de tip MTh:HAp și Th:HAp asupra unor tulpini gram negative cum ar fi *P. aeruginosa* și *E. coli* au arătat că aceste materiale nu prezintă efect inhibitor asupra tulpinilor testate.

În Figura III.68. este prezentată activitatea antifungică a nanocompozitelor de tip MTh:HAp și Th:HAp. Se poate observa că toate materialele testate au prezentat un efect inhibitor asupra tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790.

Activitatea antimicrobiană specifică arătată de testul calitativ, demonstrează faptul că acești compuși interacționează în mod diferit cu țintele microbiene. Una dintre explicațiile probabile ale acestui fenomen este diferența dintre structura peretelui celular microbial pentru bacteriile Gram-negative și Gram-pozitive care facilitează internalizarea nanoparticulelor în celula microbială. Astfel, în urma studiilor realizate s-a demonstrat că nanocompozitele poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu prezintă o activitate antimicrobiană ridicată comparativ cu activitatea antimicrobiană a pulberilor C-HAp și N-HAp.

Pe de altă parte prezenta siliciului în nanocompozitele pe baza de hidroxiapatită (MTh:HAp și Th:HAp) a condus la creșterea activității antimicrobiene a nanoparticulelor de hidroxiapatită.

### III.6.3. Studii de biocompatibilitate și proprietăți antimicrobiene ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remediarea mediului

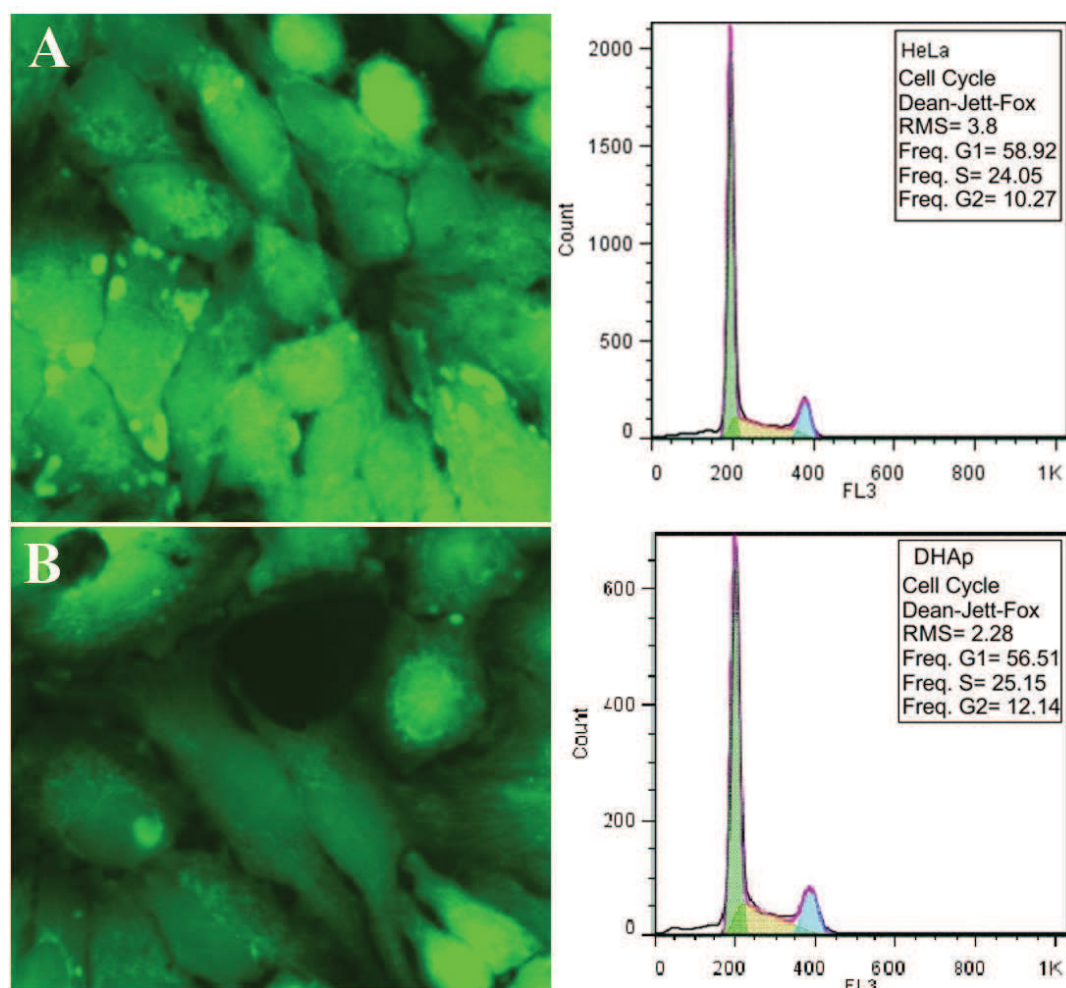
#### i. Studii de biocompatibilitate ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remediarea mediului

Pentru a evalua biocompatibilitatea nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperite cu dextran, au fost utilizate culturi de celulele HeLa. Celulele HeLa au fost cultivate într-o suspensie de nanoparticule de DHAp (50mg/10ml) diluată de 200x timp de 24 de ore. Efectele asupra viabilității celulare au fost evaluate după 24 ore prin adăugarea de 100 μl PI (0.1mg/ml) și 100 μl FdA (0,1 mg/ml) și observarea în fluorescența cu ajutorul unui microscop tip „Observer D1 Carl Zeiss” (Figura III.69). În Figura III.69 se poate observa ca celulele HeLa tratate cu o suspensie de nanoparticule de DHAp (50mg/10ml) diluată de 200x timp de 24 de ore nu prezintă modificări morfologice în comparație cu controlul (A). Mai mult decât atât, după 24 h s-a observat un număr mare de celule vii (apropiat de cel al controlului).

Diagramele obținute în urma analizei prin citometrie de flux a culturilor de celule HeLa (control) cât și a culturilor de celule HeLa în prezența nanoparticule de DHAp sunt prezentate, de asemenea, în Figura III.69. Rezultatele obținute în urma analizei prin citometrie de flux a culturilor celulare tratate cu nanoparticule de hidroxiapatită acoperite cu dextran nu indică existența de modificări structurale. Histogramele obținute pentru ciclul celular al celulelor HeLa tratate cu nanoparticule de DHAp prezintă



distribuții de faze similare cu cele ale histogramei înregistrate pentru ciclul celular al culturilor de celule HeLa (control).



**Figura III. 69** : Imagini de microscopie de fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de DHAp (B) timp de 24 de ore. (A-control) și diagrame obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (control) sau tratate cu nanoparticule de DHAp

În urma studiilor de microscopie în fluorescență s-a observat că morfologia poligonală a celulelor nu a fost modificată după 24 de ore de tratament cu nanoparticule de hidroxiapatită acoperite cu dextran. Rezultatele prezentate au demonstrat că pulberile de DHAp prezintă o bună biocompatibilitate și că pot fi considerate pentru a fi utilizate în aplicații de remediere a mediului fără a avea consecințe asupra ecosistemului.

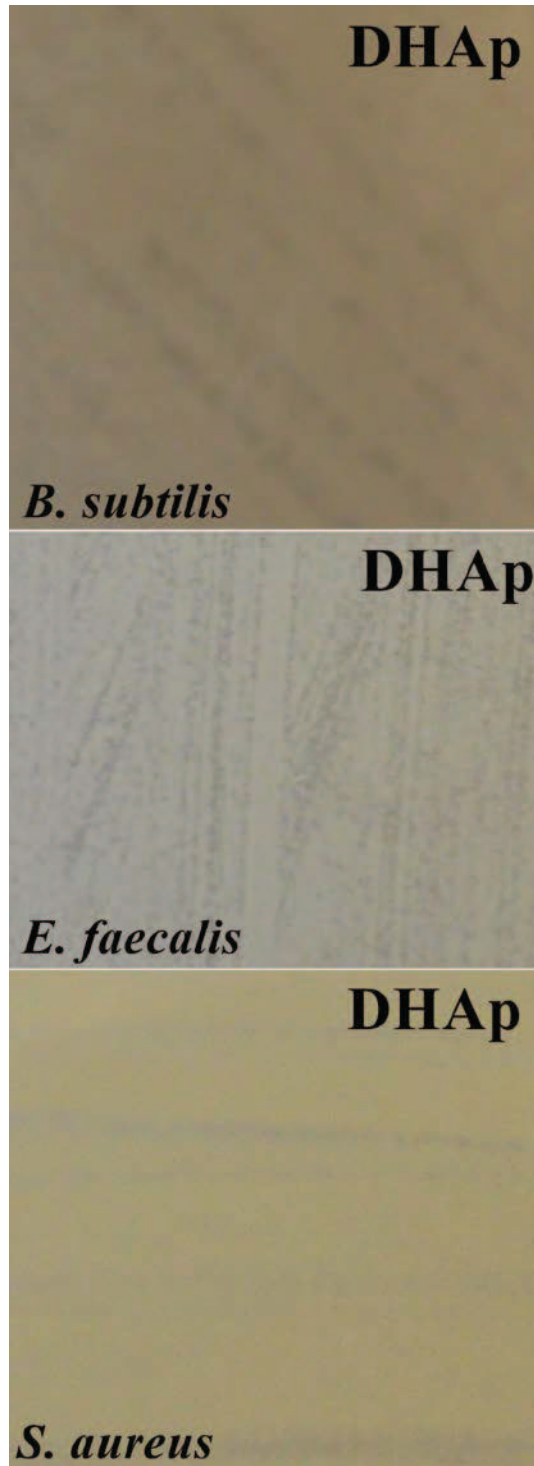
- ii. Evaluarea proprietăților antimicrobiene ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran cu aplicații în remedierea mediului

Proprietățile antimicrobiene ale hidroxiapatitei acoperite cu dextran au fost evaluate pentru o mai bună înțelegere a interacției la nivel celular cu sistemele biologice.

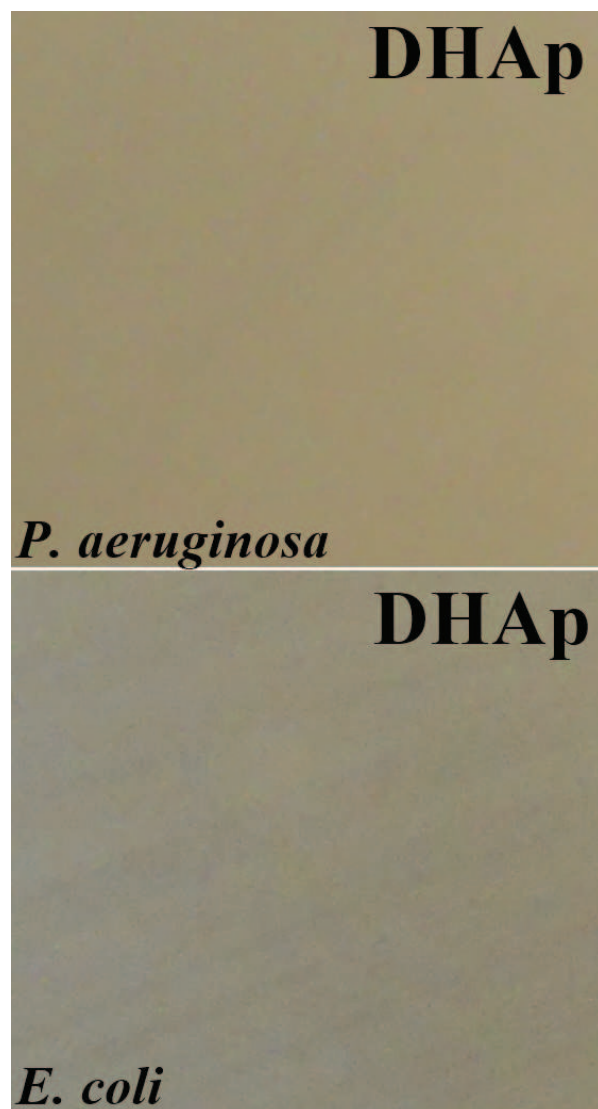
Astfel, au fost realizate studii calitative antimicrobiene ale nanoparticulelor de DHAp atât în prezența unor bacterii gram pozitive cât și în prezența unor bacterii gram

negative. Mai mult decât atât, studii calitative antimicrobiene ale nanoparticulelor de DHAp au fost realizate și în prezența unor specii de *Candida*.

Rezultatele evaluării calitative a activității antimicrobiene a nanoparticulelor de hidroxiapatită acoperite cu dextran asupra unor bacterii gram pozitive și gram negative sunt prezentate în Figurile III.70. și III.71.



**Figura III.70** :Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de MTh:HAp și Th:HAp, asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293).

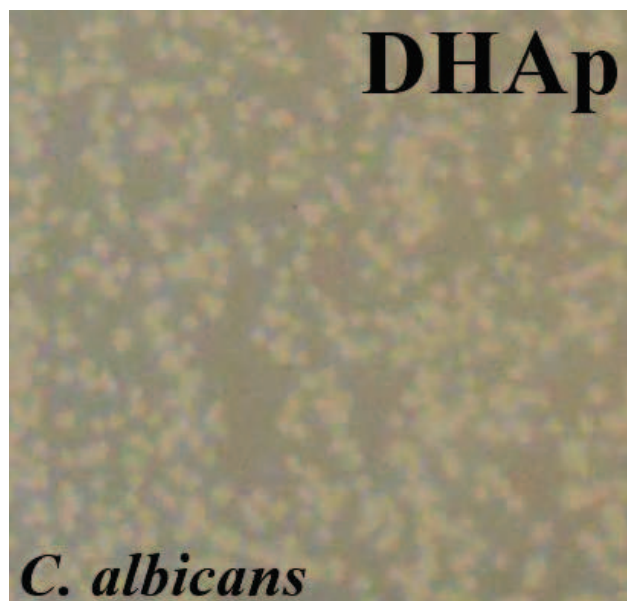


**Figura III.71** :Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de DHAp asupra bacteriilor Gram-negative (*Pseudomonas. aeruginosa* 1397, *Escherichia coli* ATCC 25922).

Figura III.70 prezintă rezultatele analizei calitative a activității antimicrobiene a compușilor testați asupra bacteriilor *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293. După cum se poate observa în imaginile de mai jos pulberile de DHAp nu au prezentat nici un efect inhibitor sau bactericid asupra celor trei tulpini de bacterii Gram-pozitive care au fost testate.

Analiza calitativă a activității antimicrobiene a pulberilor de DHAp asupra bacteriilor Gram-negative este redată în Figura III.71. Se poate observa că dezvoltarea tulpinilor de *Pseudomonas aeruginosa* 1397 și *Escherichia coli* ATCC 25922 nu a fost influențată de către nanoparticulele de hidroxiapatită acoperite cu dextran.

În cazul tulpinii de *Candida albicans* ATCC 26790, s-au obținut rezultate similare atunci când s-a studiat activitatea antifungică a nanopulberilor de DHAp. Rezultatele calitative ale activității antifungice a pulberilor de DHAp sunt prezentate în Figura III.72. Din imagine se poate observa clar că pulberile de DHAp nu au condus la inhibarea dezvoltării tulpinii de *Candida albican* ATCC 26790 (Figura III.72).



*Figura III.72: Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de DHAp, asupra tulpinii levurice Candida albicans ATCC 26790*

### III.7. Concluzii

Obiectivul principal a fost acela de a efectua un studiu comparativ privind eficiența adsorbției ionilor  $Pb^{2+}$  din apele contaminate de către materiale ceramice. Prin urmare, s-au realizat studii de adsorbție de ioni de plumb atât pe pulberi de hidroxiapatită obținută în laborator (hidroxiapatită la scara nanometrică (N-HAp), pe pulberi de hidroxiapatită comercială (C-HAp), și hidroxiapatită acoperită cu dextran (DHAp) cât și pe materiale ceramice poroase pe baza de hidroxiapatită în matrice de siliciu. În acest context, au fost obținute în laborator atât pulberi de hidroxiapatită la scara nanometrică și hidroxiapatită acoperită cu dextran cât și nanocompozite de tipul hidroxiapatită /MTEOS și hidroxiapatită /TEOS. Toate materialele obținute au fost caracterizate atât din punct de vedere morfologic cât și structural. Proprietățile biologice ale probelor au fost, de asemenea, studiate.

Studiile de adsorbție au arătat că eficiența de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din apele contaminate este influențată atât de pH-ul soluției cât și de tipul de material. A fost investigată, de asemenea, capacitatea acestor noi materiale de a înlătura ionii  $Pb^{2+}$  din soluțiile apoase cu diferite concentrații de plumb și diverse valori ale pH-ului. În urma reacției dintre C-HAp, N-HAp, DHAp, MTh:HAp și Th:HAp și soluția cu conținut de ioni  $Pb^{2+}$ , ionii de plumb au fost îndepărtați din soluții, iar hidroxiapatita s-a dizolvat.

Rezultatele obținute în cadrul experimentelor de îndepărtare a ionilor de  $Pb^{2+}$  din soluții apoase utilizând pulberi de hidroxiapatită comercială, hidroxiapatită nanometrică obținută prin coprecipitar hidroxiapatita acoperită cu dextran, nanocompozite de hidroxiapatită /MTEOS și nanocompozite de hidroxiapatită /TEOS prezentate în cadrul acestui subcapitol au arătat că toate materialele investigate au dovedit o afinitate pentru ioni de plumb aflați în soluții apoase. De asemenea, s-a demonstrat și faptul că există o corelație stransă între proprietățile materialului utilizat și capacitatea de adsorbție de  $Pb^{2+}$ . În urma reacției dintre pulberile de C-HAp, N-HAp,

DHAp, MTh:HAp și Th:HAp și soluții cu conținut de ioni  $Pb^{2+}$ , ionii de plumb au fost îndepărtați din soluții, iar hidroxiapatita s-a dizolvat. Pulberile de MTh:HAp și Th:HAp au prezentat o eficiență sporită de îndepărtare a ionilor de plumb. Mai mult, conform rezultatelor eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb, nanocompozitele de Th:HAp au fost cele mai eficiente privind adsorbția ionilor de  $Pb^{2+}$ , observându-se o îndepărtare completă a plumbului din apele contaminate. Acest lucru a fost confirmat și prin trasarea izotermelor Langmuir și Freundlich și determinarea constantelor specifice  $q_m$ ,  $K_L$ ,  $k_f$  și  $n$ . Conform informațiilor date de valorile constantelor Langmuir și Freundlich, toate procesele de adsorbție au fost favorabile, iar nanocompozitele de Th:HAp au prezentat cea mai mare rată de adsorbție de ioni de plumb dintre toate materialele investigate. Nanocompozitele de tip Th:HAp au prezentat o capacitate maximă de adsorbție pentru încărcarea în starea solidă de 106.27 mg ( $Pb^{2+}$ )/g.

Potrivit rezultatelor acestor studii putem spune că atât pulberile de MTh:HAp și Th:HAp cât și pulberile de N-HAp ar putea fi folosite cu succes, în viitor pentru depoluarea apelor reziduale.

## Bibliografie

1. Bet And Xrd Studies On The Hydroxyapatite And Europium Doped Hydroxyapatite, Ciobanu, C. S.; Andronescu, E.; Predoi, D., Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures Volume: 6 Issue: 3 Pages: 1239-1244.
2. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, F. Massuyeau, L. V. Constantin, A. Costescu, and D. Predoi, "Synthesis, structure, and luminescent properties of europium-doped hydroxyapatite nanocrystalline powders," Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 942801, 9 pages, 2012.
3. CS Ciobanu, SL Iconaru, P Le Coustumer, D Predoi, Journal of Spectroscopy (2013).
4. C. S. Ciobanu, E. Andronescu, A. Stoicu, O. Florea, P. Le Coustumer, S. Galaup, A. Djouadi, J.Y. Mevellec, I. Musa, F. Massuyeau, A. M. Prodan, Khalid Lafdi, R. Trusca, I. Pasuk, D. Predoi, Influence Of Annealing Treatment Of Nano-Hydroxyapatite Bioceramics On The Vibrational Properties, Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures.
5. C.S. Ciobanu, F. Massuyeau, L. V. Constantin, Daniela Predoi, Structural And Physical Properties Of Antibacterial Ag-Doped Nano-Hydroxyapatite Synthesized At 100a Degrees C Nanoscale Research Letters Volume: 6 Pages: 1-8 Article Number: 613 Doi: 10.1186/1556-276x-6-613.
6. C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, C.L. Popa, M. Motelica-Heino, D. Predoi, Evaluation of samarium doped hydroxyapatite ceramics for medical applications: antimicrobial applications, 2015, doi.org/10.1155/2015/849216.
7. Costescu, A; Ciobanu, CS; Iconaru, SL; Ghita, RV; Chifiriuc, CM; Marutescu, LG; Predoi, D; Fabrication, Characterization, and Antimicrobial Activity, Evaluation of Low Silver Concentrations in Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles, Journal of Nanomaterials.
8. I.R. Cusco, F. Guitian, S. de Aza, L. Artis, Differentiation between Hydroxyapatite and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate by Means of p-Raman Spectroscopy « , journal of the European Ceramic Society 18, 1301-1305, 1998.



9. Brunauer S., Emet P.H., Teller E., *Journal of the American Chemical Society* (1938), vol. 60, p 309-319.
10. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C. L. Popa, A. Costescu, M. Motelica-Heino, and D. Predoi, "Porous Methyltrimethoxysilane Coated Nanoscale-Hydroxyapatite for Removing Lead Ions from Aqueous Solutions," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, Article ID 361061, 9 pages, 2014. doi:10.1155/2014/361061.
11. Rodica V. Ghita, Simona Liliana Iconaru, Cristina Liana Popa, et al., "Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, Article ID 176426, 7 pages, 2014. doi:10.1155/2014/176426
12. <http://www.jeol.co.jp/en/>
13. I. R. Gibson, S. M. Best, and W. Bonfield, "Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 44, pp. 422–428, 1999
14. M. A. Karakassides, D. Gournis, and D. Petridis, "An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites," *Clay Minerals*, vol. 34, no. 3, pp. 429–438, 1999
15. E. Bogya, R. Barabás, A. Csavdári, V. Dejeu, and I. Bâldea, "Hydroxyapatite modified with silica used for sorption of copper(II)," *Chemical Papers*, vol. 63, no. 5, pp. 568–573, 2009.
16. A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, and L. Montanaro, "Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sinterability," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 2, pp. 345–354, 2009.
17. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2001.
18. L. Borum and O. C. Wilson Jr., "Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica," *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3681–3688, 2003.
19. A. G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, and D. Cicerone, "Sorption of antimony onto hydroxyapatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 35, no. 18, pp. 3669–3675, 2001.
20. T. Suzuki, T. Hatsushika, and Y. Hayakawa, "Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 77, no. 5, pp. 1059–1062, 1981.
21. Y. Suzuki and Y. Takeuchi, "Uptake of a few divalent heavy metal ionic species by a fixed bed of hydroxyapatite particles," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 27, no. 5, pp. 571–576, 1994.
22. T. Suzuki, K. Ishigaki, and M. Miyake, "Hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3: exchange characteristics of lead ions ( $Pb^{2+}$ )," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 80, pp. 3157–3165, 1984.
23. G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, and M. Saladini, "Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite," *Waste Management*, vol. 22, no. 8, pp. 853–857, 2002.
24. S. H. Jang, B. G. Min, Y. G. Jeong, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1285–1292, 2008.
25. E. Mavropoulos, A.M. Rossi, N.C.C. Rocha, G.A. Soares, G.T. Moreira, G.T. Moure, "Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions", *Materials Characterization* 2003, 50:203–207.

26. B.O. Fowler, *Inorg. Chem.* 13,194, 1974.
27. W. Liang, L. Zhan, L. Piao, and C. Rüssel, "Lead and copper removal from aqueous solutions by porous glass derived calcium hydroxyapatite," *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, no. 13, pp. 1010–1014, 2011.
28. L. Dong, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, "Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 3, pp. 827–834, 2010.
29. M. Miyake, K. Ishigaki, and T. Suzuki, "Structure refinements of Pb<sup>2+</sup> ion-exchanged apatites by x-ray powder pattern-fitting," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 230–235, 1986.
30. J. Garcia-Leston, J. Mendez, E. Pasaro, and B. Laffon, "Genotoxic effects of lead: an updated review," *Environment International*, vol. 36, pp. 623–636, 2010.
31. F. M. Johnson, "The genetic effects of environmental lead," *Mutation Research—Reviews in Mutation Research*, vol. 410, no. 2, pp. 123–140, 1998.
31. F. Ge, M. Li, H. Ye, and B. Zhao, "Effective removal of heavy metal ions Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211-212, pp. 366–372, 2012.
32. V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, and A. Delacroix, "Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 105, no. 1–3, pp. 121–142, 2003.
33. H. Ozaki, K. Sharma, and W. Saktaywin, "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters," *Desalination*, vol. 144, no. 1–3, pp. 287–294, 2002.
34. K. Jainae, K. Sanuwong, J. Nuangjamnong, N. Sukpirom, and F. Unob, "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine," *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, no. 2, pp. 586–593, 2010.
35. Y. Feng, J. Gong, G. Zeng et al., "Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 2, pp. 487–494, 2010.
36. Q. Peng, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, C. Yang, and J. Zhang, "Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1–3, pp. 676–682, 2010.
37. S. S. Banerjee and D. Chen, "Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 3, pp. 792–799, 2007.
38. M. H. Mashhadizadeh and Z. Karami, "Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 1–3, pp. 1023–1029, 2011.
39. R. R. Sheba, "Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 310, pp. 18–26, 2007.

- 40.A. Krestou, A. Xenidis, and D. Pnias, "Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite," *Minerals Engineering*, vol. 17, no. 3, pp. 373–381, 2004.
- 41.R. R. Sheba, "Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 310, pp. 18–26, 2007.
- 42.A. Krestou, A. Xenidis, and D. Pnias, "Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite," *Minerals Engineering*, vol. 17, no. 3, pp. 373–381, 2004.
- 43.S. H. Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, no. 2-3, pp. 294–299, 2008.
- 44.A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, and T. Ishikawa, "Reaction of calcium hydroxyapatite with  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 299, no. 1-3, pp. 203–208, 2007.
- 45.I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicević, D. Janačković, and M. Mitrić, "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 876–884, 2008.
- 46.A. Costescu, I. Pasuk, F. Ungureanu et al., "Physico-chemical properties of nano-sized hexagonal hydroxyapatite powder synthesized by sol-gel," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 5, no. 4, pp. 989–1000, 2010.
- 47.D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, and H. G. Schmelzer, "Principles of polyurethane chemistry and special applications," in *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, G. Oertel, Ed., pp. 11–31, Hanser, Munich, Germany, 2nd edition, 1994.
48. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, F. Massuyeau, L. V. Constantin, A. Costescu, and D. Predoi, "Synthesis, structure, and luminescent properties of europium-doped hydroxyapatite nanocrystalline powders," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 942801, 9 pages, 2012
49. A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiwicz, "FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods," *Journal of Molecular Structure*, vol. 744–747, pp. 657–661, 2005.
50. M. Lebon, I. Reiche, F. Fröhlich, J.-. Bahain, and C. Falguères, "Characterization of archaeological burnt bones: Contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the  $\nu_{1V3}$   $\text{PO}_4$  domain," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 392, no. 7-8, pp. 1479–1488, 2008.
51. I. R. Gibson, S. M. Best, and W. Bonfield, "Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 44, pp. 422–428, 1999.
52. I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- 53.Y. S. Ho, C. T. Huang, and H. W. Huang, "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern," *Process Biochemistry*, vol. 37, no. 12, pp. 1421–1430, 2002.
- 54.Y. S. Ho, "Selection of optimum sorption isotherm," *Carbon*, vol. 42, no. 10, pp. 2115–2116, 2004.

55. J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, and Y. Ho, "Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 19, no. 11A, pp. 2651–2656, 2010
56. Q. Y. Ma, T. J. Logan, and S. J. Traina, "Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 1118–1126, 1995.
57. Kim, C.Y.; Kim, H.J.; Nam, J.S. Removal of lead ions from solution by phosphosilicate glass. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 173–178.
58. Zhang, F.; Zhao, Z.; Tan, R.; Xu, W.; Jiang, G.; Song, W. Efficient and selective immobilization of  $Pb^{2+}$  in highly acidic wastewater using strontium hydroxyapatite nanorods. *Chem. Eng. J.* **2012**, *203*, 110–114.
59. D. Predoi, R. V. Ghita, F. Ungureanu, C. C. Negrila, R. A. Vatasescu-Balcan, and M. Costache, "Characteristics of hydroxyapatite thin films," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 12, pp. 3827–3831, 2007
60. I. Rehman and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 8, no. 1, pp. 1–4, 1997.
61. N. Y. Mostafa, H. M. Hassan, and O. H. Abd Elkader, "Preparation and characterization of  $Na^+$ ,  $SiO_4^{4-}$ , and  $CO_3^{2-}$ -Co-substituted hydroxyapatite," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 5, pp. 1584–1590, 2011.
62. M. Palard, E. Champion, and S. Foucaud, "Synthesis of silicated hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 8, pp. 1950–1960, 2008.
63. Y. Ping, R. J. Kirkpatrick, P. Brent, P. F. McMillan, and X. Cong, "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 742–748, 1999.
64. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for Lead", Atlanta, GA, 2007
65. N. Gupta, A.K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, "Adsorptive removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, no. 1, 2012, pp. 125-131
66. M.A.A. Zaini, Y. Amano, M. Machida, "Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 180, no. 1-3, Aug. 2010, pp. 552–560
67. J. Jeanjean, J. Rouchaud, L. Tran, M. Fedoroff, "Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 201, no. 6, 1995, pp. 529–539
68. I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicevic, Kovic Janac, M. Mitric, "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 2, Apr. 2008, pp. 876–884
69. S. Bailliez, A. Nzihou, E. Beche, G. Flamant, "Removal of Lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 82, no. 2, 2004, pp. 175–180
70. I. Smiciklas, S. Dimovic, I. Plecas, M. Mitric, "Removal of  $Co^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite", *Water Research*, vol. 40, no. 12, Jul. 2006, pp. 2267–2274
71. R. Zhu, R. Yu, J. Yao, D. Mao, C. Xing, D. Wang, "Removal of  $Cd^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite", *Catalysis Today*, vol. 139, 2008, pp. 94–99



72. J. Jovanovic, B. Adnadjevic, M. Kicanovic, D. Uskokovic, "The influence of hydroxyapatite modification on the cross-linking of polydimethylsiloxane/HAp composites", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, 2004, pp. 181–186
73. A. Costescu, E. Andronescu, B.Ş. Vasile, R. Truşcă, P. Le Coustumer, E. Ş. Barna, S.L. Iconaru, M. Motelica-Heino, C.S Ciobanu, Synthesis And Characterisation Of Dextran Coated Hydroxyapatite For Environmental Applications, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 76, Iss. 4, 2014, 1454 – 2331.
74. Suk Hyun Jang, Young Gyu Jeong, Byung Gil Min, Won Seok Lyoo, Sang Cheol Lee, "Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, no. 2-3, Nov. 2008, pp. 294–299
75. R.M. Silverstein, G. Clayton Bassier, T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", New York: Wiley, 1991.
76. A. Malek, S. Farooq, Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *AIChE J.* 42 (11) (1996) 3191–3201
77. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (11) (1916) 2221–2295.
78. E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 234–246.
79. M.C. Ncibi, Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 207–212.
80. K. Vijayaraghavan, T.V.N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 304–308.
81. S. Kundu, A.K. Gupta, Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 93–106.
82. S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 322–333
83. Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403.
84. Ho, Y.S., Huang, C.T. and Huang, H.W. (2002) Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process. Biochem.* 37, 1421-1430.
85. Ho, Y.S. (2004) Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon.* 42, 2115-2116.
86. Jing He, Song Hong, Liang Zhang, Fuxing Gan, and Yuh-Shan Ho, Equilibrium and Thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite, *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 19(11a), pp. 2651-2656, 2010
87. Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous, Solution Doan Pham Minh, Ngoc Dung Tran, Ange Nzihou, Patrick Sharrock, *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 128–138
88. H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471
89. A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, sixth ed., Wiley-Interscience, New York, 1997
90. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10



91. J.Zeldowitsch, Adsorption site energy distribution, *Acta Phys. Chim. URSS* 1 (1934) 961–973.
92. E. Voudrias, F. Fytianos and E. Bozani : Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials, *Global Nest, The Int.J.* 2002 4(1),75-83
93. S. Mohan, and J. Karthikeyan. Removal of lignin and tannin color from aqueous solution by adsorption on to activated carbon solution by adsorption on to activated charcoal“, *Environ. Pollut.* 97, (1997) pp.183-187
94. S. Goldberg. Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils“. *Soil Science Society of America*, 677 S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA. *Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series*, (2005) no. 8.
95. Y. Suzuki, Y. Takeuchi, “Uptake of a few divalent heavy-metal ionic species by a fixed-bed of hydroxyapatite particles”, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1994, 27:571-576.
96. T. Suzuki, K. Ishigaki, M. Miyake, “Hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3: exchange characteristics of lead ions (Pb<sup>2+</sup>),” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1984, 80:3157-3165.
97. Suzuki, T.; Ishigaki, K.; Miyake, M. Hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3: exchange characteristics of lead ions (Pb<sup>2+</sup>). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1984, 80, 3157–3165.
98. Ma, Q.Y.; Traina, S.J.; Logan, T.J.; Ryan, J.A. In-situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1803–1810.
99. Xu, Y.P.; Schwartz, F.W. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. *J. Contam. Hydrol.* 1993, 15, 187–206.
100. Balcht, Aldona; Smith, Raymond (1994). *Pseudomonas aeruginosa: Infections and Treatment*. Informa Health Care. pp. 83–84. ISBN 0-8247-9210-6.
101. Singleton P (1999). *Bacteria in Biology, Biotechnology and Medicine* (5th ed.). Wiley. pp. 444–454. ISBN 0-471-98880-4.
102. Todar, K. "Pathogenic E. coli". *Online Textbook of Bacteriology*. University of Wisconsin–Madison Department of Bacteriology. Retrieved 2007-11-30.
103. Oggioni MR, Pozzi G, Valensin PE, Galieni P, Bigazzi C (January 1998). "Recurrent septicemia in an immunocompromised patient due to probiotic strains of *Bacillus subtilis*". *J. Clin. Microbiol.* 36 (1): 325–6. PMC 124869. PMID 9431982.
104. Ryan, KJ; Ray, CG, eds. (2004). *Sherris Medical Microbiology* (4th ed.). McGraw Hill. ISBN 0-8385-8529-9
105. Ogston A (1984). ""On Abscesses". *Classics in Infectious Diseases*". *Rev Infect Dis* 6 (1): 122–28.
106. Kluytmans J, van Belkum A, Verbrugh H; Van Belkum; Verbrugh (July 1997). "Nasal carriage of *Staphylococcus aureus*: epidemiology, underlying mechanisms, and associated risks". *Clin. Microbiol. Rev.* 10 (3): 505–20.
107. Ryan KJ, Ray CG (editors) (2004). *Sherris Medical Microbiology* (4th ed.). McGraw Hill. ISBN 0-8385-8529-9.
108. C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C. L. Popa, M. Motelica-Heino, and D. Predoi, “Evaluation of Samarium Doped Hydroxyapatite, Ceramics for Medical Application: Antimicrobial Activity,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, Article ID 849216, 11 pages, 2015. doi:10.1155/2015/849216

## CAPITOLUL IV. CARACTERIZAREA MATERIALELOR OXIDICE CU APLICAȚII ÎN REMEDIEREA MEDIULUI

### *Introducere*

În ultimii ani, nanoparticulele de oxid de fier au făcut obiectul de studiu al multor aplicații fundamentale și tehnologice, datorită proprietăților electrice, optice și magnetice pe care le prezintă la scară nanometrică ca urmare a raportului suprafață / volum. Studiile efectuate de Hochella și colaboratorii [1], au arătat că particule de oxid de fier la scară nanometrică având diferite metale legate la suprafață au fost găsite la mai mulți kilometri în aval de site-uri miniere. Aceste noi descoperiri au demonstrat importanța nanoparticulelor de fier magnetice într-o varietate de procese geochimice cum ar fi sorbția de oligoelemente, reducerea fotochimică, acceptarea de electroni din respirație microbială și cataliza heterogenă. Prin urmare, aceste nanoparticule au primit o atenție deosebită pentru potențiale aplicații în mediul marin, pentru remedierea siturilor contaminate și tratamentul apelor subterane [2-3]. Problemele actuale de mediu implică poluarea apelor și a solurilor cu diferite metale grele, cum ar fi Cu, Ca, Pb, etc. Conform [4], aceste probleme de mediu au dus la apariția a numeroase probleme de sănătate atât la oameni cât și la animale. De obicei, metalele prezente în ape menajere și soluri sunt datorate deșeurilor industriale și utilizării excesive a pesticidelor și ierbicidelor, etc [5]. În concentrații mari, acești poluanți sunt toxici pentru organismele vii. De exemplu, prezența unor concentrații ridicate de cupru, în corpul uman poate provoca o serie de probleme de sănătate, cum ar fi diareea, hemoliza, perturbarea sistemului nervos central, etc [6-7]. Principala sursă de proveniență a cuprului în apa potabilă o reprezintă sistemele sanitare din gospodăriile oamenilor. Apa de la robinet se contaminează cu ioni de cupru [8] ca urmare a corodării conductelor de apă. În momentul de față, Agenția Statelor Unite ale Americii pentru Protecția Mediului (EPA) a stabilit nivelul maxim de cupru admis la 1,3 mg / l. Pe de altă parte, expunerea la concentrații mari de arsenic ar putea duce la apariția unor diverse forme de cancer, boli de piele, hipercheratoză, etc. [6, 9-10]. Cercetătorii au ajuns la concluzia [11], că expunerea la apă potabilă poluată cu cantități mari de arsenic este principala cauză a bolilor enumerate mai sus. La sfârșitul anilor 1900 s-au făcut eforturi pentru a se reduce numărul de pacienți care suferă de diferite boli datorate otrăvirii cu arsenic. În 1993 nivelul maxim de arsenic permis în apele potabile a fost redus de la 0,05 mg / l la 0,01 mg/l [12]. În acest context, s-a început căutarea de noi metode folosite pentru depoluarea apelor. Cercetătorii au descoperit unele metode de depoluare a apelor și a solurilor contaminate. Metode precum filtrarea prin membrane, precipitarea chimică, adsorbția și schimbul de ioni [13,9,14,10] au fost propuse pentru îndepărtarea metalelor grele din mediu apos. Unul dintre cele mai eficiente mecanisme de depoluare, folosite în mod frecvent, este adsorbția metalelor grele. Diferite materiale, cum ar fi carbonul activat, alumina activată sau oxizi de fier sunt utilizate, în general, ca adsorbanți [5].

Progresul nanotehnologiei a făcut posibilă utilizarea nanomaterialelor ca și adsorbanți, iar oxizii de fier reprezintă una dintre primele generații de materiale la scară nanometrică utilizate în tehnologii de mediu. Există nanoparticule obținute folosind metode ieftine care au o suprafață specifică mare și o capacitate mare ca și adsorbant. În acest context, în ultimul deceniu, capacitatea de adsorbție a ionilor de arsenic și cupru

de către materiale pe bază de oxid de fier (hematit, goethit, limonit, siderit și magnetită) a fost investigată pe scară largă [15-18]. Mai mult decât atât, cele mai promițătoare rezultate privind capacitatea de adsorbție a ionilor de arsenic și cupru din soluții apoase au fost obținute pentru nanoparticule magnetice de oxid de fier [16].

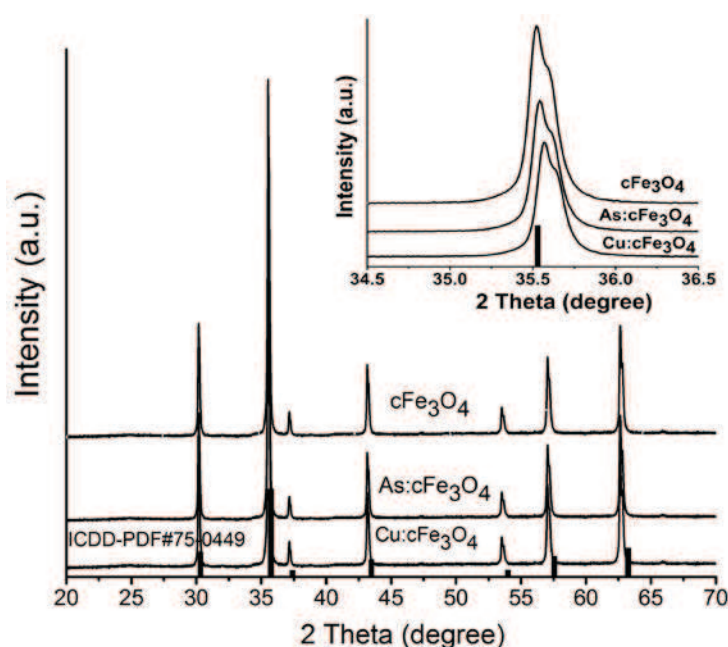
Scopul acestui studiu a fost de a determina și de a optimiza reactivitatea particulelor de magnetită ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) folosite în remedierea mediului pentru îndepărtarea de elemente toxice (ET). Nanoparticulele de magnetită au fost sintetizate la temperatura camerei în atmosferă controlată prin coprecipitarea ionilor  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0.5$ ) [16].

#### IV.1. Influența adsorbției ionilor de As și Cu asupra proprietăților fizico-chimice ale magnetitei

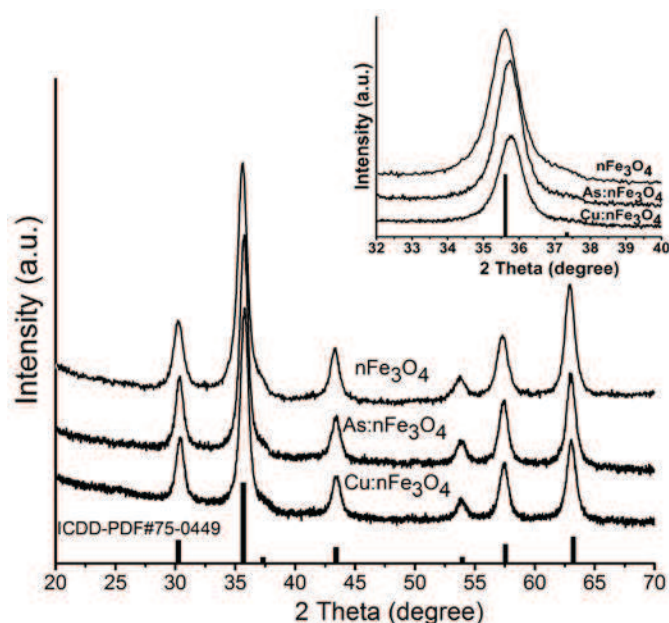
Nanoparticulele de magnetită au fost caracterizate din punct de vedere fizic, structural și morfologic. Materialele obținute au fost caracterizate printr-o serie de tehnici fizico-chimice, cum ar fi: difracție de raze X (DRX), microscopie electronică în transmisie (MET), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopie Raman, microscopie electronică de baleiaj (MEB) și spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX). Determinarea suprafeței specifice, volumului de pori și dimensiunii porilor a fost realizată utilizând metoda Brunauer-Emmet-Teller (BET).

##### i. Difracție de raze X (DRX)

Spectrele de difracție cu raze X ale magnetitei comerciale ( $\text{cFe}_3\text{O}_4$ ) și magnetitei obținute în laborator ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ) înainte și după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ , ( $\text{As:cFe}_3\text{O}_4$  și  $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ), respectiv a ionilor de cupru,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Cu:cFe}_3\text{O}_4$  și  $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ) sunt reprezentate comparativ în Figurile IV.1-2.



**Figura IV.1 :** Spectrele de difracție cu raze X ale magnetitei comerciale ( $\text{cFe}_3\text{O}_4$ ) înainte și după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ , ( $\text{As:cFe}_3\text{O}_4$ ), respectiv a ionilor de cupru,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Cu:cFe}_3\text{O}_4$ ) [16].



**Figura IV.2 :** Spectrele de difracție cu raze X ale magnetitei obținute în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) înainte și după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ , ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), respectiv a ionilor de cupru,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [16].

Fișa de identificare standard pentru magnetita cubică (ICDD 75-0449) a fost de asemenea, reprezentată în partea de jos a figurii ca și referință. Maximele observate în spectrele DRX pentru pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.1.) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.2.) înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  au fost în acord cu modelul structural al magnetitei cubice definit de fișa ICDD 75-0449. În spectrele de difracție cu raze X ale pulberilor investigate prezentate în Figurile IV.1. și IV.2. au fost observate doar maximele de difracție corespunzătoare magnetitei cubice. Efectul substituțiilor ionice datorate ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  în structura cristalină a  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost evidențiată printr-o deplasare a poziției maximelor (hkl) ale structurii spinel a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ICDD PDF 75-0449). Spectrul din colțul din dreapta sus al figurilor de difracție arată că adsorbția de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  în rețeaua  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a provocat o creștere a axei « a » a celulei unitate a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Tabel 1).

**Tabel IV.1.** Parametrii de rețea și dimensiunea medie de particule calculate din DRX. [16].

Probe	a- axa (nm)	Dimensiunea medie de particule (nm)
$c\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.395	$85 \pm 0.1$
$\text{As}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.397	$80 \pm 0.1$
$\text{Cu}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.40	$76 \pm 0.1$
$n\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.39	$12 \pm 0.2$
$\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.392	$10 \pm 0.2$
$\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.394	$9 \pm 0.2$

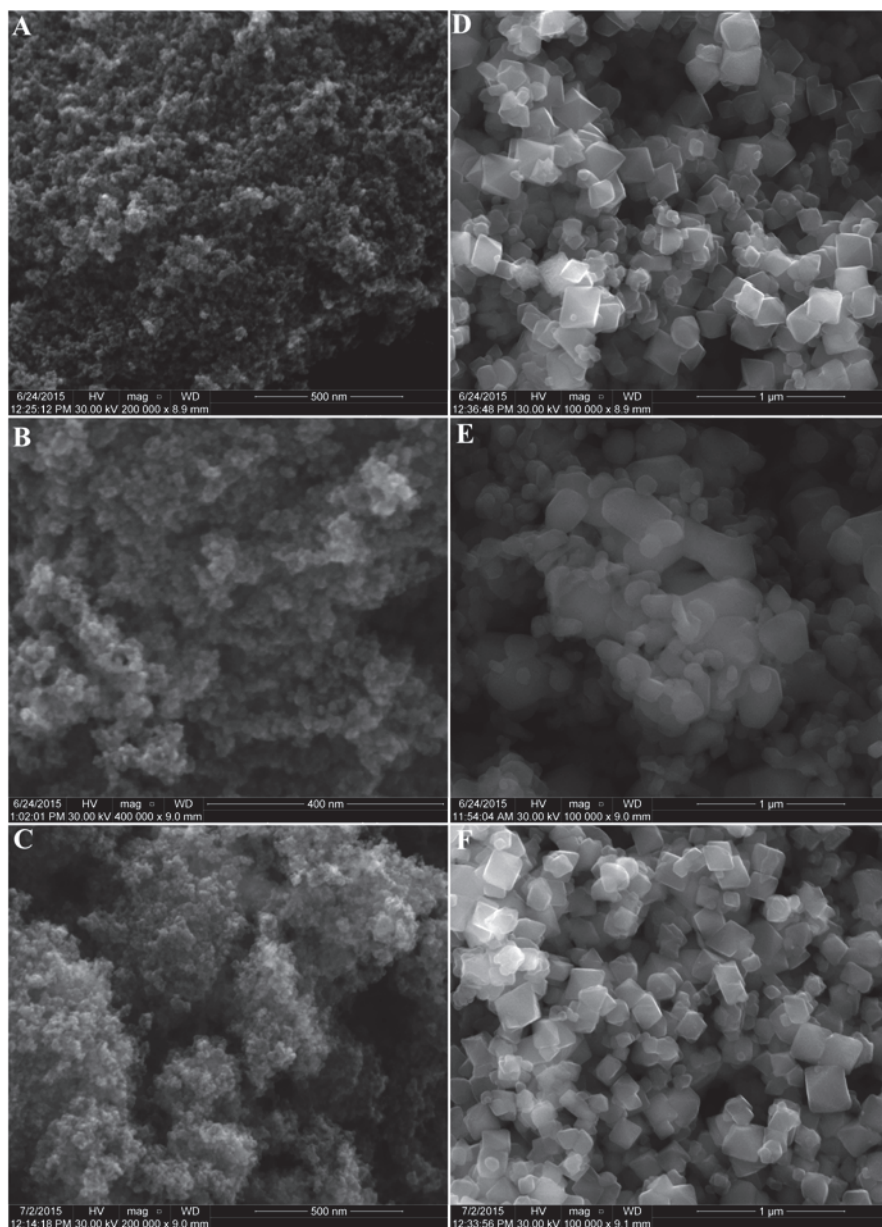
Parametrii de rețea au fost calculați folosind analiza Rietveld a spectrelor de difracție. Rezultatele au arătat că materialele obținute corespund magnetitei ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  după adsorbția ionilor de arsenic și cupru au avut, de asemenea, o structură de spinel. Calculele efectuate privind dimensiunea medie a



particulelor au indicat că dimensiunile particulelor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  au scăzut după adsorbția ionilor de arsenic și cupru [16].

ii. Microscopie electronică de baleiaj (MEB)

Morfologia și compoziția elementală a pulberilor de magnetită comercială ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și magnetită obținută în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  au fost studiate prin microscopie electronică de baleiaj, microscopie electronică de transmisie și EDX (Figura IV.3). Imaginile MEB au fost obținute pentru toate probele investigate (Figura IV.3-A-D).

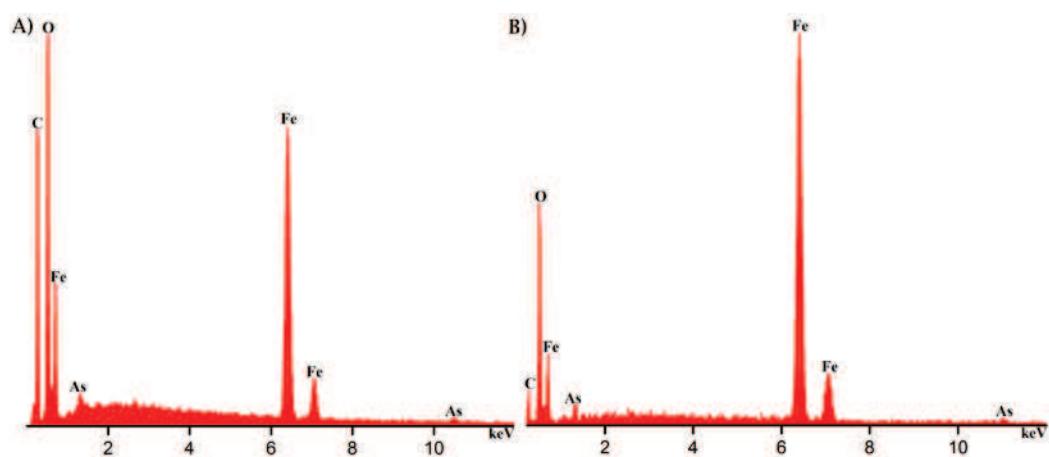


**Figura IV.3.** Micrografii MEB ale magnetitei obținute în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) înainte (A) și după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ , ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (B), respectiv a ionilor de cupru,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (C) și ale magnetitei comerciale înainte ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (D) și după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ , ( $\text{As}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (E), respectiv a ionilor de cupru,  $\text{Cu}^{2+}$ , ( $\text{Cu}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (F) [16].

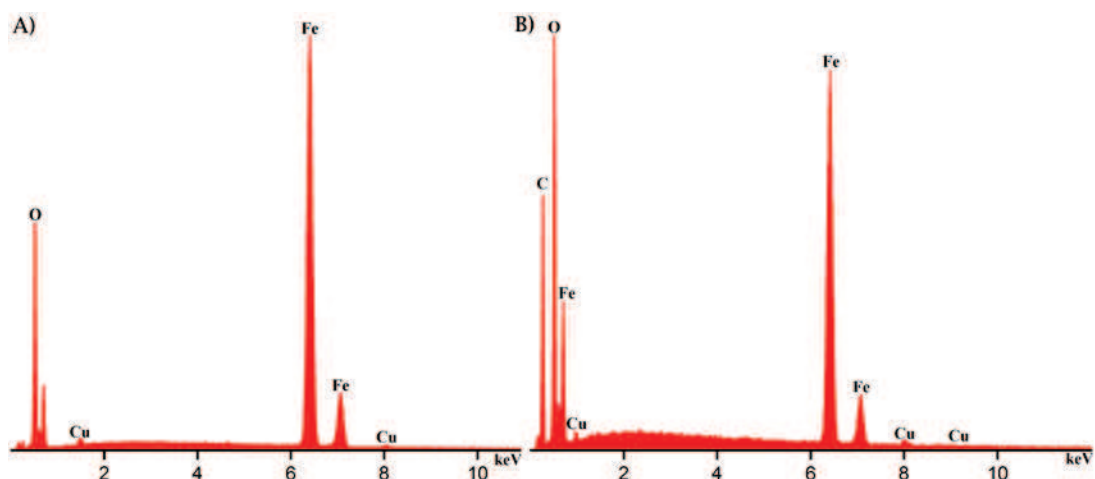


În cazul probelor de magnetită obținută în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Figura IV.3.A), particulele au dimensiuni nanometrice și prezintă o morfologie sferică. Mai mult decât atât, morfologia  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  nu s-a schimbat după adsorbția ionilor  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura IV.3 B și Figura IV.3 C). Pe de altă parte, în cazul probelor de magnetită comercială (Figura IV.3 D) particulele au fost mult mai mari decât particulele de magnetită obținută în laborator. De asemenea, nanoparticulele de magnetită comercială prezintă forme neregulate. Ca și în cazul pulberilor de  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ , morfologia particulelor de magnetită comercială a fost ușor influențată de adsorbția ionilor de metale grele. În ambele cazuri (magnetită obținută în laborator și comercială), dimensiunea particulelor a scăzut după experimentele de adsorbție.

Specetrele EDX ale magnetitei obținute în laborator și comerciale după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  sunt prezentate în Figurile IV.4.A-B. și IV.5.A-B.



**Figura IV.4.** Spectrele EDX ale magnetitei obținute în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și ale magnetitei comerciale ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) după adsorbția ionilor de arsenic,  $\text{As}^{3+}$ ; ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (A)( $\text{As}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ )(B) [16].



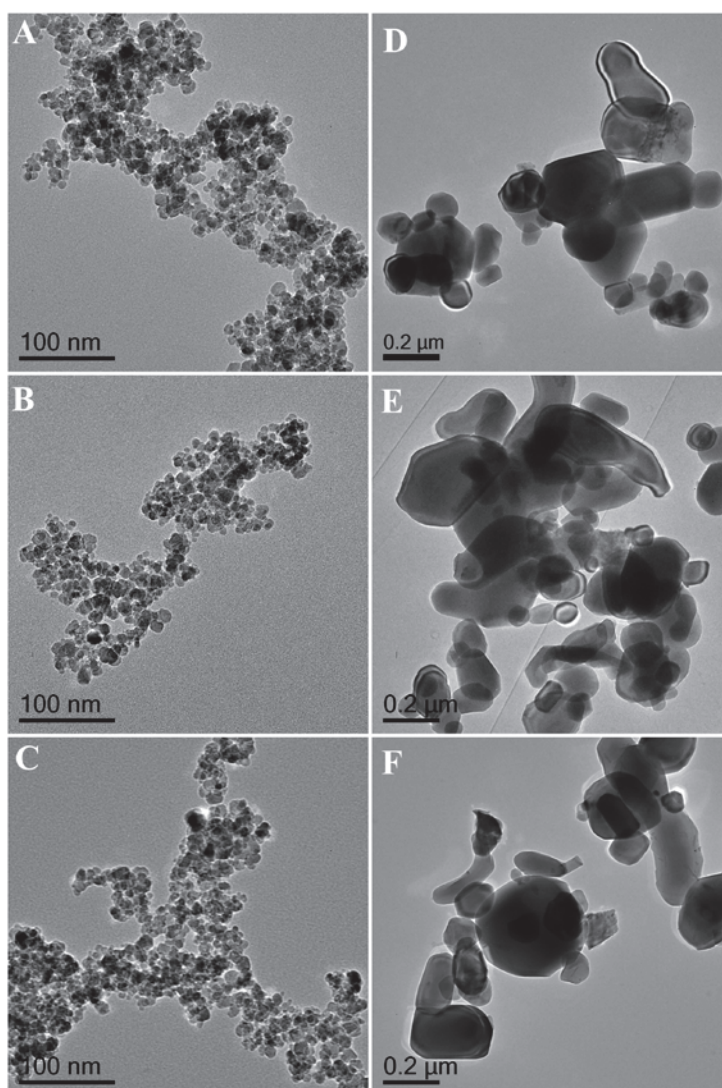
**Figura IV.5.** Spectrele EDX ale magnetitei obținute în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și ale magnetitei comerciale ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) după adsorbția ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ; ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (A) ( $\text{Cu}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ )(B) [16].

În cazul probelor  $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $\text{As}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ , spectrul EDX (Figura IV.4 A-B) a confirmat prezența Fe, O și As. De asemenea, s-a evidențiat că proba  $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$  conține

o cantitate mai mare de arsenic decât proba  $As:cFe_3O_4$ . Pe de altă parte, spectrul EDX pentru probele de  $Cu:nFe_3O_4$  (Figura IV.5 A) și de  $Cu:cFe_3O_4$  (Figura IV.5 B) a arătat prezența tuturor elementelor constitutive ale pulberilor (Cu, Fe și O). În acest caz, ambele probe ( $Cu:nFe_3O_4$  și  $Cu:cFe_3O_4$ ) au avut aproximativ același conținut de cupru. Ionii de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  imobilizați de către pulberile de  $cFe_3O_4$  și  $nFe_3O_4$  nu au produs modificari ale spectrelor de difracție, dar au fost detectați de către analiza EDX. Toate elementele detectate de analiza EDX sunt în bună concordanță cu faza cristalină detectată de către măsurătorile DRX [16].

### iii. Microscopie electronică în transmisie (MET)

Studiile de microscopie electronică în transmisie ne-au permis atât punerea în evidență a formei particulelor cât și identificarea structurii acestora prin difracția de electroni pe o arie selectată (Figura IV.6).



**Figura IV.6:** Imagini de microscopie electronică în transmisie pentru probele  $nFe_3O_4$  (A),  $As:nFe_3O_4$  (B),  $Cu:nFe_3O_4$  (4 C),  $cFe_3O_4$  (D),  $Cu:cFe_3O_4$  (E) și  $Cu:cFe_3O_4$  (F) [16].

Morfologia și structura probelor  $nFe_3O_4$  (Figura IV.6 A),  $As:nFe_3O_4$  (Figura IV.6 B),  $Cu:nFe_3O_4$  (Figura IV.6 C),  $cFe_3O_4$  (Figura IV.6 D),  $Cu:cFe_3O_4$  (Figura IV. 6

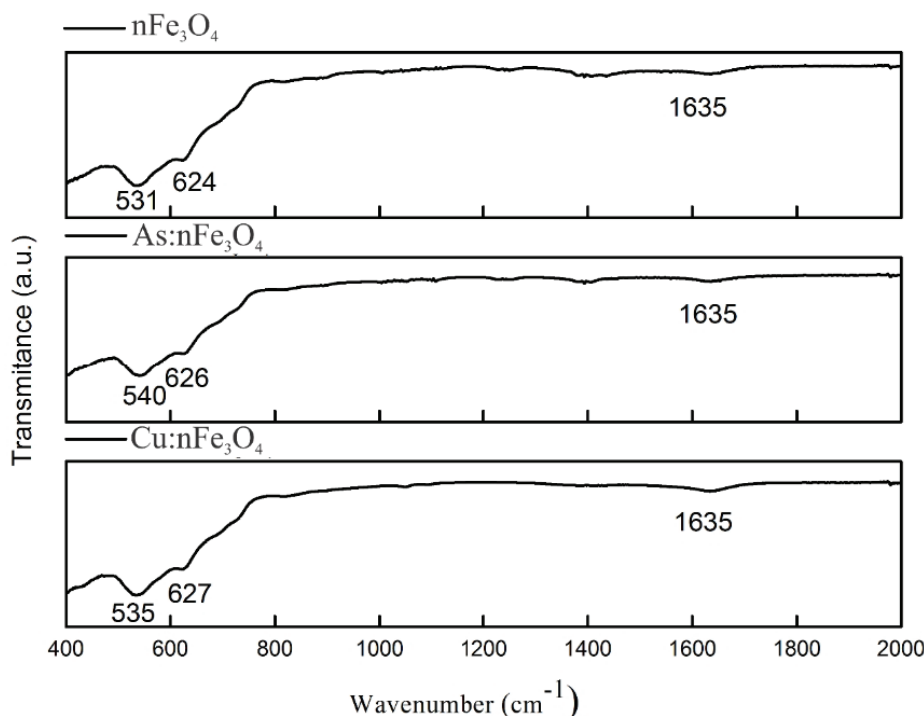
E) și  $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.6 F) au fost studiate prin microscopie electronica în transmisie. Studiile MET au confirmat că probele de magnetită obținută în laborator constau din nanoparticule sferice de dimensiuni mici.

Particulele de magnetită comercială au forme neregulate și au dimensiuni considerabil mai mari decât cele de magnetită obținută în laborator. Forma nanoparticulelor nu s-a schimbat după adsorbția ionilor  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ . A fost observată, însă, o scădere a dimensiunii particulelor. Rezultatele obținute prin analizele MEB și MET au confirmat rezultatele obținute în urma analizei XRD.

#### iv. Spectroscopie în infrarosu cu transformată Fourier (FTIR)

Principalele benzi de absorbție ale pulberilor de magnetită obținută în laborator descriu legăturile chimice formate între elementele constitutive ale acestora. În acest context, banda observată la  $531\text{ cm}^{-1}$  a fost asociată cu vibrația caracteristică legăturii Fe-O asociată structurii magnetitei [17-18].

Această bandă apare ca bandă principală în spectrele tuturor probelor (Figura IV.7 și Figura IV.8). Observăm că banda de la  $531\text{ cm}^{-1}$  prezintă în spectrul probei  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  suferă o ușoară deplasare spre valori mai mari după adsorbția ionilor metalici de arsenic ( $535\text{ cm}^{-1}$ ) sau de cupru ( $540\text{ cm}^{-1}$ ). Același comportament a fost observat în cazul spectrelor FTIR ale celor trei probe care conțin magnetită comercială.

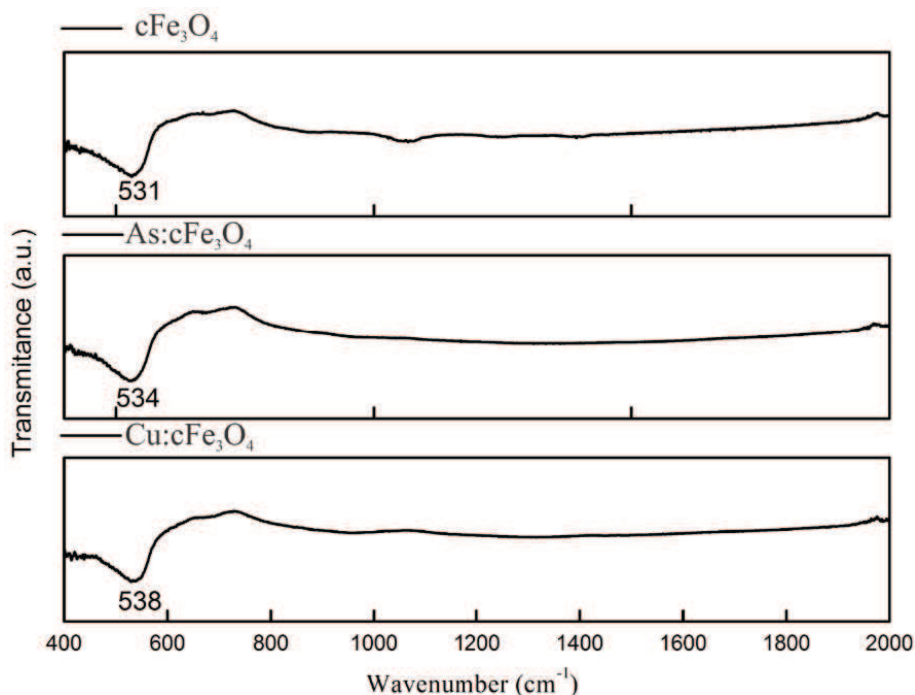


**Figura IV.7 :** Spectrele FTIR ale magnetitei obținute în laborator înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ .

În cazul probei  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  banda de la  $531\text{ cm}^{-1}$  s-a deplasat la  $534\text{ cm}^{-1}$  după adsorbția ionilor de arsenic, ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) și la  $538\text{ cm}^{-1}$ , după adsorbția ionilor de cupru ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ) (Figura IV.8). În urma unei comparații a Figurilor IV.7 și IV.8. au fost constatate unele maxime suplimentare în spectrele celor trei probe de magnetită obținută în laborator. Prin urmare, banda de la  $624\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ), atribuită legăturii Fe-O [19], a

fost deplasată la  $626\text{ cm}^{-1}$  în cazul probei care a adsorbit ioni de arsenic ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) și la  $627\text{ cm}^{-1}$  în cazul probei care a adsorbit ioni de cupru din medii apoase ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ).

Banda de la  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Figura IV.7) sugerează prezența grupărilor hidroxil care au apărut pe suprafața nanoparticulelor  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cel mai probabil în timpul sintezei lor [20-21]. Această bandă de vibrație nu a fost influențată de prezența ionilor de arsenic și cupru în structura probelor studiate [16].



**Figura IV.8 :** Spectrele FTIR ale magnetitei comerciale înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### v. Spectroscopie Raman

Informații suplimentare privind grupările funcționale ale pulberilor de magnetită comercială și magnetită obținută în laborator înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  au fost obținute utilizând spectroscopia Raman. Spectrele Raman ale probelor de magnetită comercială și magnetită obținută în laborator înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  sunt prezentate în Figurile IV.9. și IV.10.

Maximul principal care a apărut la aproximativ  $670\text{ cm}^{-1}$  în toate spectrele înregistrate a fost atribuit modului  $A_{1g}$ , caracteristic structurii magnetitei [22]. În cazul magnetitei obținute în laborator, acest maxim s-a deplasat de la  $672\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ) la  $675\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) și la  $677\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ). De asemenea, în cazul magnetitei comerciale, banda de la  $670\text{ cm}^{-1}$  s-a deplasat la  $672\text{ cm}^{-1}$  după adsorbția ionilor de As și la  $674\text{ cm}^{-1}$  după adsorbția ionilor de Cu. Mai mult decât atât, maximul de la  $490\text{ cm}^{-1}$  observat, de asemenea, în cele 3 spectre, atribuit modului de vibrație  $T_{2g}$  [16, 23-24] a suferit și el o deplasare datorată adsorbției ionilor celor două metale grele. Astfel, maximul de la  $496\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ) s-a deplasat la  $499\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) și la  $502\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ). Același comportament a fost observat și în cazul spectrelor FTIR pentru maximele caracteristice magnetitei. Cel de-al treilea maxim observat în spectrul pulberii de magnetită obținută în laborator de la  $336\text{ cm}^{-1}$  (Figura IV.9.), a fost atribuit modului vibrațional  $E_g$ , caracteristic structurii  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [16, 23-24].

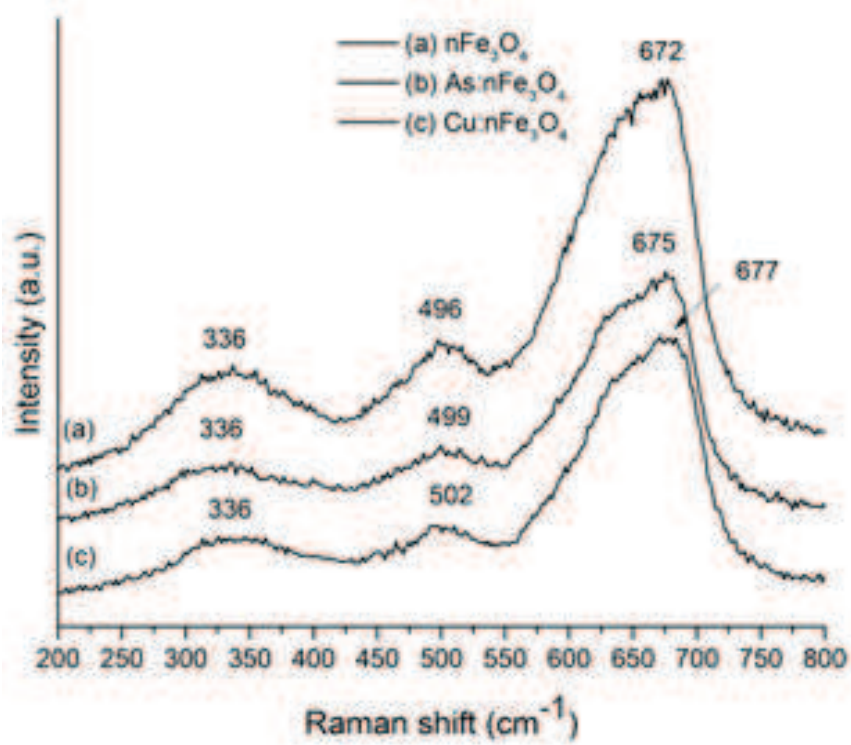


Figura IV.9 : Spectre Raman ale pulberilor  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^2$  [16].

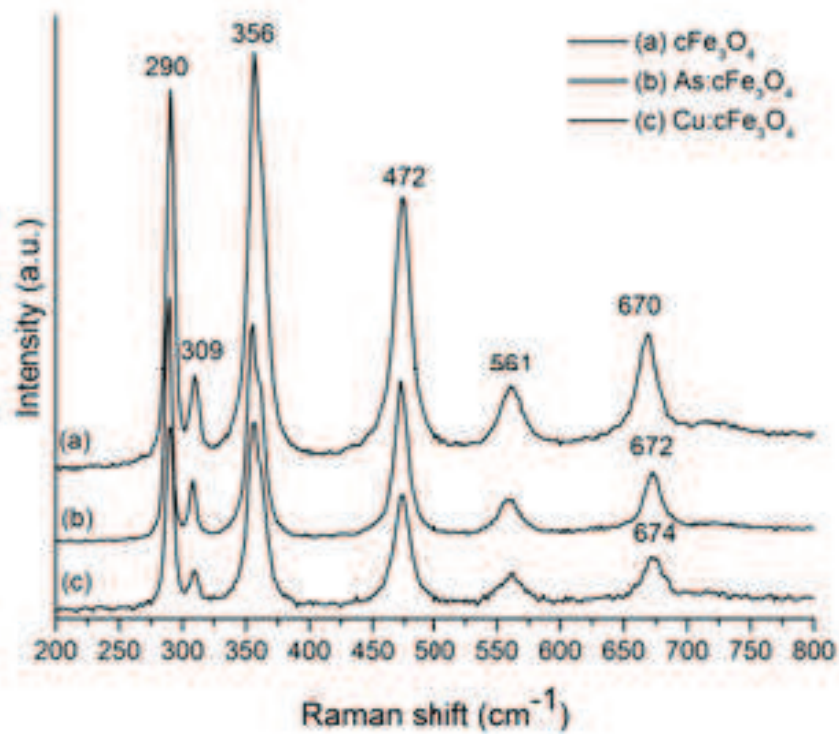


Figura IV.10 : Spectre Raman ale pulberilor  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  înainte și după adsorbția ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  [16].



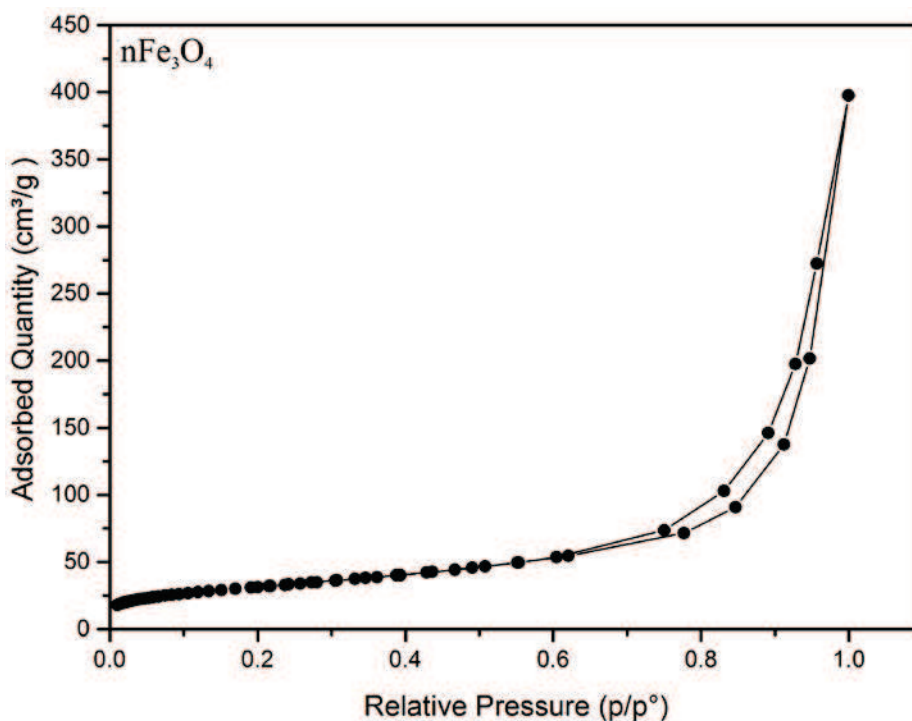
Studiile comparative ale spectrelor Raman obținute pentru magnetita obținută în laborator (Figura IV.9.) și magnetita comercială (Figura IV.10.), au arătat că maximele obținute pentru pulberile de magnetită obținută în laborator au fost mai largi decât cele pentru pulberile de magnetită comercială. Această diferență se datorează dimensiunii nanoparticulelor.

Conform studiilor DRX, dimensiunea medie de particule pentru pulberile de magnetită obținută în laborator a fost de 12 nm, de 7 ori mai mică decât cea a pulberilor de magnetită comercială, aproximativ 85 nm. În acest context maximele observate între 250 și 400  $\text{cm}^{-1}$  în spectrul magnetitei comerciale (Figura IV.10) corespund maximului de la 336  $\text{cm}^{-1}$  observat în spectrul magnetitei obținute în laborator (Figura IV.9.) care poate să fie rezultatul unei suprapunerii a mai multor maxime. S-a ajuns la aceeași concluzie și în cazul celor două maxime observate în spectrul magnetitei comerciale (Figura IV.10.) între 450  $\text{cm}^{-1}$  și 600  $\text{cm}^{-1}$ , care în cazul magnetitei obținute în laborator s-au largit, suprapus și au format un singur maxim în jurul valorii de 490  $\text{cm}^{-1}$  (Figura IV.9.) [16].

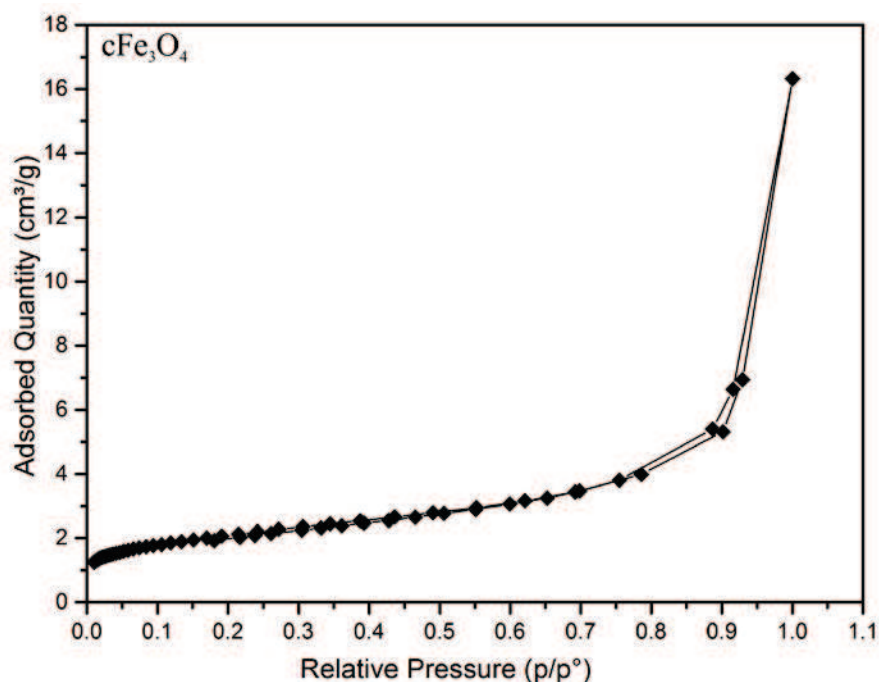
Toate maximele înregistrate pentru probele studiate au sugerat că probele au avut o structură caracteristică magnetitei. Adsorpția celor doi ioni metalici a fost demonstrată prin observarea deplasării unora dintre maxime.

#### vi. Adsorbție-Desorbție de gaz (BET)

Suprafața specifică, volumul porilor și diametrul mediu de pori pentru probele c  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și n $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au fost calculate utilizând metoda BET (presiune relativă  $P/P_0$ : 0,001-1 mmHg). Izotermele BET pentru probele n $\text{Fe}_3\text{O}_4$  și c $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sunt prezentate în Figurile IV.11. și IV.12.



**Figura IV.11:** Izotermele de adsorbție și desorbție de  $\text{N}_2$  ale pulberilor de magnetită obținută în laborator (n $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [16].



**Figura IV.12:** Izotermele de adsorbție și desorbție de  $N_2$  ale pulberilor de magnetită comercială ( $cFe_3O_4$ ) [16].

Suprafața specifică pentru pulberile de  $cFe_3O_4$  prezentată în Figura IV.12 s-a dovedit a fi  $6.8075 \text{ m}^2/\text{g}$ , în timp ce volumul porilor și diametrul mediu al porilor au fost  $0.025467 \text{ cm}^3/\text{g}$  și  $14.96434 \text{ nm}$ , respectiv.

Pentru nanoparticulele de  $nFe_3O_4$  cu un diametru de aproximativ  $12 \text{ nm}$  (Figura IV.11) suprafața specifică a crescut la  $100.5179 \text{ m}^2/\text{g}$ , în timp ce volumul porilor și diametrul mediu al porilor a crescut la  $0.613104 \text{ cm}^3/\text{g}$  și  $24.39779 \text{ nm}$ , respectiv. Se observă că atunci când raportul  $D_{nFe_3O_4} / D_{cFe_3O_4}$  a scăzut de 7 ori (din analiza DRX), raportul suprafeței specifice BET a crescut cu 14,76 ori în timp ce raportul volumului de pori a crescut de 24 de ori, iar cel pentru diametrul de pori a crescut de 1.63 ori. Rezultatele BET pentru probele  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$  s-au modificat odată cu scaderea dimensiunii medii a particulelor de 7 ori conducând astfel la o creștere a raportului suprafață / volum a particulelor [16].

## IV.2. Studiul eficienței magnetitei în îndepărtarea ionilor de As și Cu din soluții contaminate

Capacitatea de îndepărtare a ionilor de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  de către pulberile de magnetită comercială ( $cFe_3O_4$ ) și magnetită la scară nanometrică obținută în laborator ( $nFe_3O_4$ ) a fost investigată prin experimente de lot și prin monitorizarea concentrației de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  în soluții apoase [16]. Studiile izotermelor de adsorbție la echilibru au fost efectuate prin experimente de lot folosind soluții apoase conținând diferite concentrații de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$ . Soluțiile de arsenic și cupru, având concentrații totale de ioni în intervalul de la  $0,1$  la  $150 \text{ mg/l}$  au fost preparate prin diluarea corespunzătoare a soluțiilor stoc cu  $H_2O$  deionizată. Experimentele de adsorbție au fost efectuate utilizând tuburi de silicon de  $40 \text{ ml}$ . Cantitatea de adsorbant utilizată a fost de  $0,2 \text{ g}$  și pH-ul soluției a fost ajustat la 5 prin adăugare de acid clorhidric  $0,1 \text{ M}$  (HCl). Volumul soluției

a fost menținut la 20 ml și amestecul a fost agitat timp de 24 ore utilizând un Mixer SRT1 Roller. După 24 h de agitare, tuburile au fost centrifugate timp de 30 minute la 10000 rpm. Supernatantul a fost filtrat și analizat prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără (AAS) iar pulberile recuperate au fost, de asemenea, caracterizate. Experimentele de lot au fost efectuate la temperatura camerei.

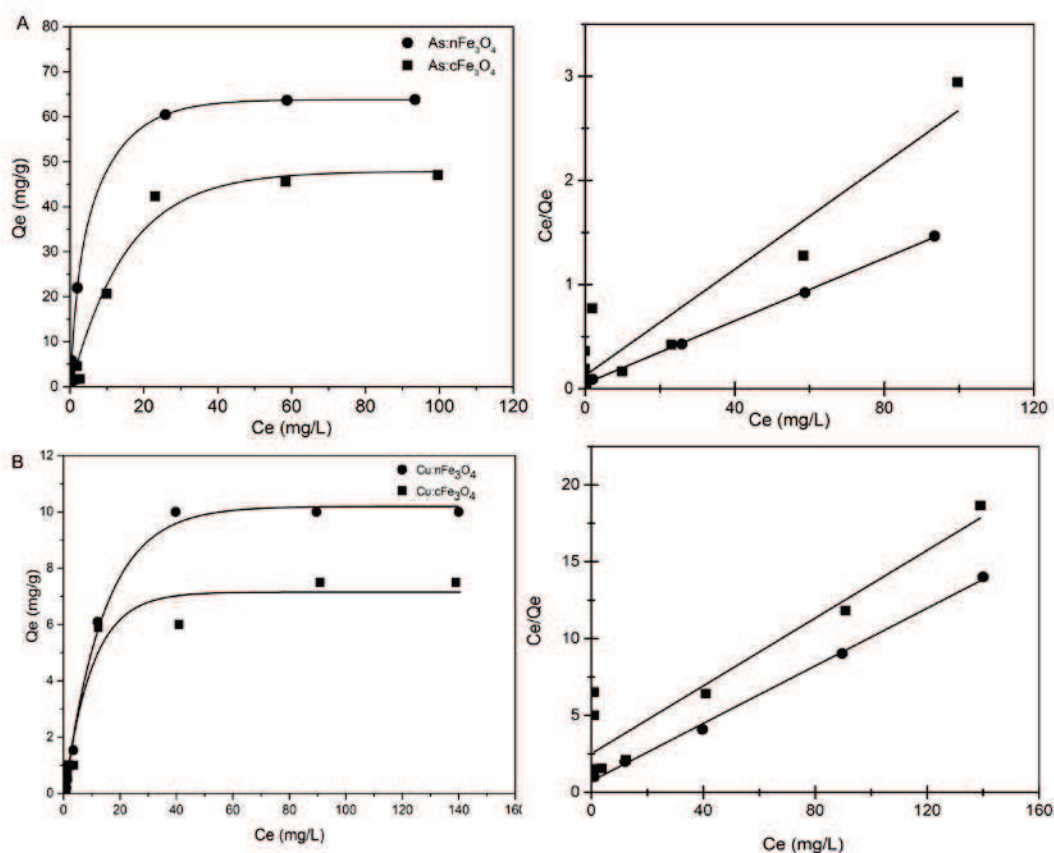
Studiile privind cinetica de adsorbție s-au realizat prin varierea concentrațiilor de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  în soluțiile studiate. Izotermele de adsorbție ne-au permis evaluarea eficienței magnetitei ( $cFe_3O_4$  și  $nFe_3O_4$ ) în îndepărtarea arsenicului și cuprului din soluțiile contaminate. Experimentele au fost realizate în triplicat iar cantitățile de  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  au fost calculate conform Cho și colaboratorii [25]:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (IV.1)$$

unde  $C_o$  și  $C_e$  sunt concentrațiile inițiale și de echilibru ale ionilor metalici (mg/L), respectiv,  $W$  reprezintă masa adsorbantului (g), și  $V$ , volumul soluției (L).

Pentru a evalua eficacitatea de adsorbție a arsenicului de către pulberile de  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$ , au fost reprezentate grafic cantitățile de arsenic adsorbite în funcție de concentrațiile de arsenic a soluțiilor la echilibru (Figura IV.13).

Pulberile de  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$  au prezentat o capacitate ridicată de adsorbție de ioni de  $As^{3+}$ . Pe de altă parte,  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$  au prezentat o capacitate relativ bună de adsorbție pentru  $Cu^{2+}$ , dar valorile au fost mult mai mici decât în cazul  $As^{3+}$  (Figura IV.13).



**Figura IV.13 :** Izotermele de adsorbție pentru arsenic (A) și cupru (B) pe probele de  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$  [16].

Datele experimentale au fost fitate utilizând funcția Langmuir, reprezentată liniar după cum urmează [26]:

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

unde  $C_e$  (mg/L) a fost concentrația de echilibru a adsorbatului,  $q_e$  (mg/g) capacitatea de adsorbție la echilibru a adsorbantului,  $q_m$  (mg/g) capacitatea de adsorbție la saturație și  $K_L$  constanta de sorbție la echilibru.  $K_L$  descrie afinitatea dintre solut și adsorbantul L/mg). Fitul liniar al izotermelor de adsorbție Langmuir pentru  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  este de asemenea prezentat în Figura IV.13. Au fost calculați și parametrii cinetici pentru adsorbția de arsenic și cupru pe  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  și  $\text{nFe}_3\text{O}_4$ . În cazul adsorbției de arsenic s-a obținut un bun fit al izotermei Langmuir. Coeficientul izotermei Langmuir ( $R^2$ ) pentru experimente efectuate la temperatura camerei a fost 0.999 în cazul magnetitei sintetizate și 0.886 în cazul magnetitei comerciale. Capacitatea maximă de adsorbție pentru faza solidă ( $q_m$ ) a fost de 66.53 mg/g pentru magnetita sintetizată și 39.24 mg/g pentru magnetita comercială. Pe de altă parte, constanta Langmuir  $K_L$  a fost 0.297 pentru magnetita sintetizată și 0.2 pentru magnetita comercială. Rezultatele obținute au sugerat că nanoparticulele de oxid de fier au potențial pentru a fi utilizate în aplicații pentru îndepărtarea și/sau imobilizarea TE din apele și/sau a solurilor contaminate [16].

Valorile parametrilor cinetici calculați din fitul liniar al izotermelor de adsorbție folosind modelul Langmuir sunt prezentate în Tabelul 2.

Coeficientul de corelare a izotermei Langmuir ( $R^2$ ) pentru îndepărtarea  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  de către  $\text{nFe}_3\text{O}_4$ , la temperatura camerei, are o valoare mai mare decât în cazul îndepărtării  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  de către  $\text{cFe}_3\text{O}_4$ .

Capacitatea maximă de adsorbție pentru faza solidă,  $q_m$  (mg/g), pentru  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  a indicat o rată mare de eliminare a  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din soluții apoase de către  $\text{nFe}_3\text{O}_4$ . Pe de altă parte, valoarea  $q_m$  a indicat că eficiența de îndepărtare a  $\text{As}^{3+}$  de către  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  a fost mai mare decât eficiența de îndepărtare a  $\text{Cu}^{2+}$ . Mai mult decât atât, valoarea  $q_m$  a arătat că rata de îndepărtare a  $\text{As}^{3+}$  de către  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  a fost de 1.7 ori mai mare decât rata de îndepărtare a  $\text{As}^{3+}$  de către  $\text{cFe}_3\text{O}_4$ . Din rezultatele prezentate, s-a arătat că datele experimentale au fost în bună concordanță cu cele calculate folosind modelul Langmuir.

În acest studiu, datele de adsorbție obținute la echilibru au fost analizate cu ajutorul izotermelor Langmuir cât și cu ajutorul izotermelor Freundlich. Modelul Langmuir se bazează pe presupunerea adsorbției în monostrat pe un adsorbant cu structură omogenă, în care toate locurile de sorbție sunt identice și energetic echivalente pe când ecuația empirică Freundlich este aplicabilă adsorbției pe suprafețe eterogene, unde interacțiunea dintre moleculele adsorbite nu se limitează la formarea unui monostrat. Constanta Freundlich (kF) este legată de capacitatea de adsorbție a adsorbantului: cu cât valoarea acesteia este mai mare, cu atât mai mare va fi afinitatea pentru adsorbant. Parametrul  $1/n$  se referă la puterea de adsorbție, care variază în funcție de eterogenitatea materialului. Când valorile  $1/n$  se situează între 0,1 și 1 procesul de adsorbție este considerat favorabil [20]. Forma linearizată a ecuației lui Freundlich este exprimată în funcție de ecuația:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.3})$$

unde  $K_F$  este constanta lui Freundlich ( $L \cdot g^{-1}$ ) și  $1/n$  este un parametru empiric adimensional. Valorile pentru  $K_F$  și  $1/n$  au fost determinate din coeficienții ecuațiilor formate prin regresia liniară a  $\ln q_e$  în funcție de  $\ln C_e$ .

**Tabelul IV. 2.** Parametri cinetici calculați în cazul adsorbției  $As^{3+}$  și  $Cu^{2+}$  de  $nFe_3O_4$  și  $cFe_3O_4$  [16].

Ioni adsorbiți	Proba	Langmuir				Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	n	$K_f$	$R^2$
$As^{3+}$	$nFe_3O_4$	66.53	0.297	0.999	0.048	1.24	4.37	0.877
	$cFe_3O_4$	39.26	0.2	0.886	0.113	1.56	2.77	0.896
$Cu^{2+}$	$nFe_3O_4$	10.67	0.13	0.998	0.419	0.9	0.3	0.962
	$cFe_3O_4$	9.06	0.04	0.871	0.734	2.78	0.9	0.958

Pentru a determina dacă procesul de adsorbție este favorabil, o constantă  $R_L$  adimensională a fost definită. Procesul de adsorbție este ireversibil când  $R_L$  este zero, favorabil când  $R_L$  este între zero și 1, liniară când  $R_L$  este egal cu 1, și nefavorabilă când  $R_L$  este mai mare de 1. Parametrul  $R_L$  poate fi definit pe baza ecuației :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (IV.4)$$

unde  $C_0$  este concentrația inițială a ionilor de arsenic și cupru ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

Parametrii cinetici calculați din izotermele Langmuir și Freundlich pentru adsorbția ionilor de arsenic și cupru pe probele de magnetită comercială și magnetită la scară nanometrică obținută în laborator sunt prezentate în Tabelul 1. Se observă că datele experimentale sunt bine adaptate la modelul Langmuir, coeficientul de corelație ( $r$ ) este mai mare decât cel pentru modelul Freundlich. Valorile  $R_L$  sunt cuprinse între 0.048-0.734, confirmând faptul că procesul de adsorbție este favorabil după modelul Langmuir. Astfel, aceste date sugerează că principalul mecanismul de adsorbție apare printr-o acoperire de monostrat.

Densitatea ionilor de arsenic și cupru este de  $5.75 g \cdot cm^{-3}$  și respectiv  $8.93 g \cdot cm^{-3}$ , care produce o zonă aparentă de umplere per cation de  $0.0415$  și  $0.0547 nm^2$ . Suprafața specifică determinată pentru probele de  $cFe_3O_4$  și  $nFe_3O_4$  a fost de  $7 m^2 \cdot g^{-1}$  și respectiv  $100 m^2 \cdot g^{-1}$ .

Dacă presupunem că aceste suprafețe specifice sunt total accesibile, cantitatea calculată de cationi de arsenic adsorbită, este de  $20 mg \cdot g^{-1}$  și  $293 mg \cdot g^{-1}$  pentru  $cFe_3O_4$  și  $nFe_3O_4$  iar pentru cationi de Cu adsorbiți este de aproape  $13 mg \cdot g^{-1}$  și  $192 mg \cdot g^{-1}$  pentru  $cFe_3O_4$  și  $nFe_3O_4$ , respectiv. Aceste valori maxime de cantități adsorbite reprezintă cea mai mare acoperire densă a unui monostrat pe suprafața magnetitei.



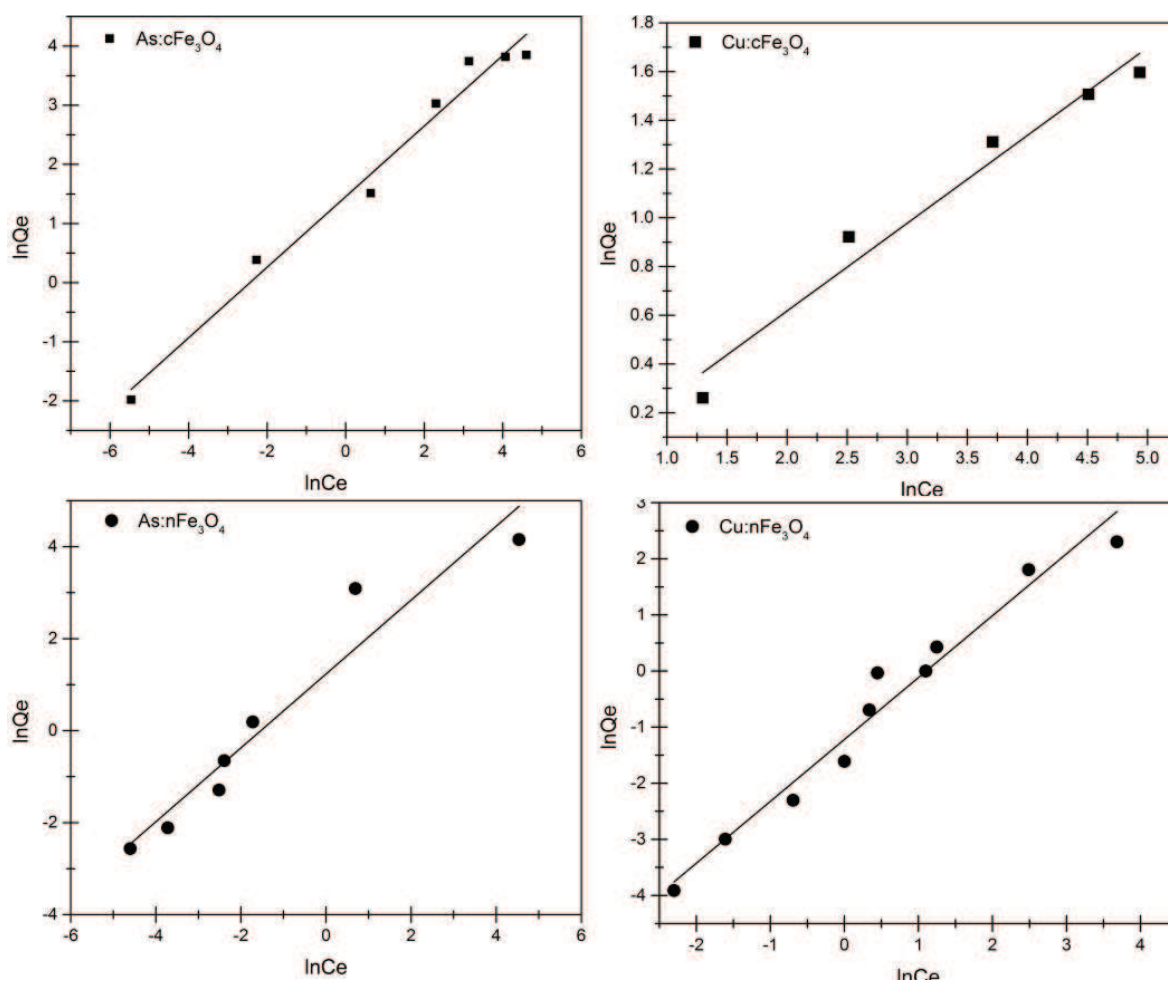


Figura IV. 14. Forma linearizată a ecuației lui Freundlich pentru adsorpția ionilor de As și Cu pe  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

În studiile lor, Simeonidis și colaboratorii [27] și Yavuz și colaboratorii [28] au afirmat că nanoparticulele de oxid de fier, datorită capacității lor de a fi separate utilizând un câmp magnetic, pot fi folosite pentru depoluarea apelor contaminate și/sau pentru îndepărtarea de elemente toxice din ape și/sau soluri contaminate. A fost studiată posibilitatea de utilizare a magnetitei comerciale ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și a celei obținute în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pentru îndepărtarea ionilor de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din ape contaminate. Rezultatele obținute au indicat că nanoparticulele de  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  prezintă o suprafață specifică mare, care le face un candidat promițător pentru utilizarea ca adsorbanti în îndepărtarea arsenicului atât din mediul marin cât și pentru remedierea siturilor contaminate și pentru tratarea apelor subterane.

### IV.3. Influența dimensiunii magnetitei asupra proprietăților biologice

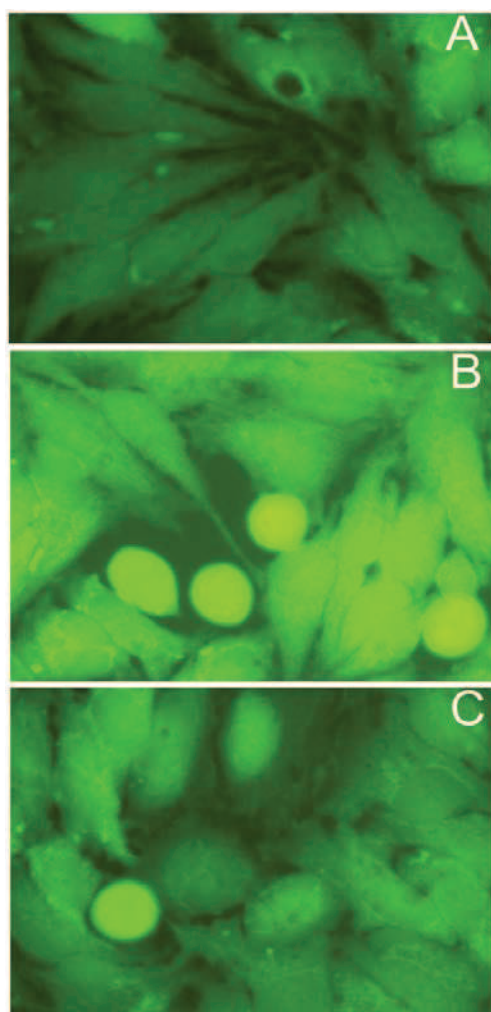
#### IV.3.1. Influența dimensiunii magnetitei asupra biocompatibilității

Evaluarea citotoxicității pulberilor de magnetită comercială ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) și magnetită obținută în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a fost realizată utilizând una dintre cele mai cunoscute și vechi linii celulare existente, linia de celule HeLa [29]. Liniile celulare HeLa, sunt

considerate culturi celulare „nemuritoare”, adică acestea se pot diviza la nesfârșit atâta vreme cât condițiile propice de supraviețuire le sunt asigurate. Linia a fost inițiată din celule tumorale recoltate dintr-o leziune canceroasă cervicală în 1951 [30].

i. Viabilități celulare

În Figura IV.14.A-C sunt prezentate imagini de microscopie în fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (C) timp de 24 de ore. De asemenea, este prezentată și o imagine a unei culturi de celule HeLa ca și probă martor.



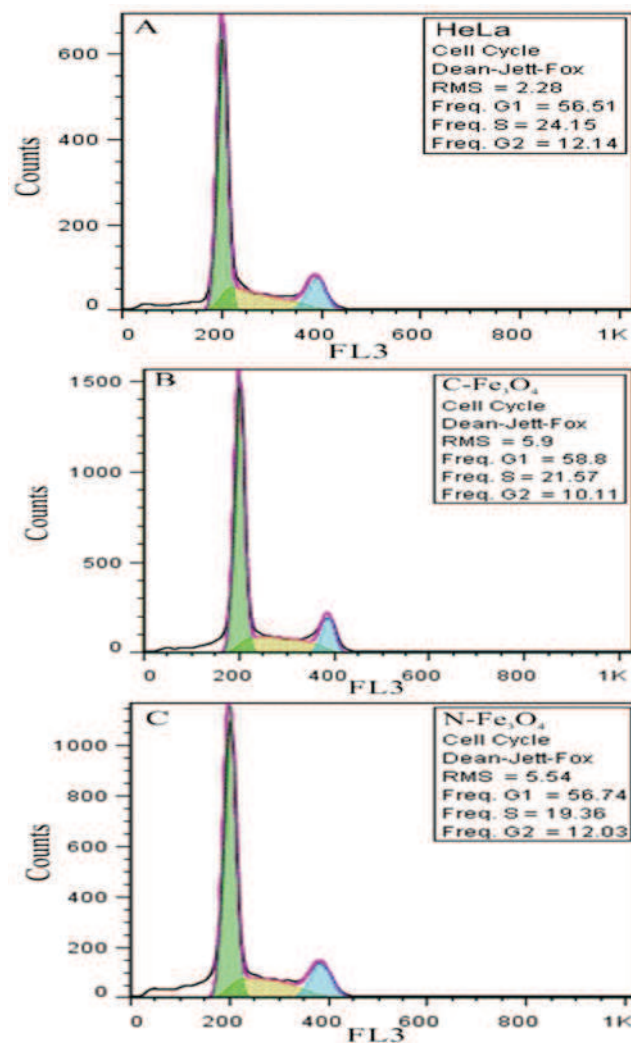
**Figura IV.14.** Imagini de microscopie de fluorescență ale celulelor HeLa cultivate într-o suspensie de nanoparticule (50mg/10ml) diluată de 200x de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (C) timp de 24 de ore. (A-control).

Viabilitatea celulară a fost pusă în evidență prin expunerea celulelor HeLa timp de 24 h la o suspensie de magnetită comercială și obținută în laborator. Din imaginile de microscopie în fluorescență se poate vedea că atât nanoparticulele de magnetită comercială cât și cele de magnetită obținută în laborator nu prezintă toxicitate asupra culturilor de celule HeLa. S-a demonstrat astfel, că pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$

(50 mg/10ml) nu prezintă nici un efect citotoxic asupra celulelor HeLa pentru diluții de 200x în primele 24 de ore. Mai mult decât atât, în urma studiilor efectuate putem afirma că celulele HeLa aflate timp de 24h în prezența magnetitei comerciale sau obținute în laborator nu prezintă modificari morfologice în comparație cu controlul (Figura IV.14.-A). Pe de altă parte celulele HeLa au conservat o formă poligonală normală în urma interacțiunii cu particulele de magnetită ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Numarul de celule vii observat după 24 h de expunere a celulelor HeLa la particule de magnetită, este comparabil cu numarul de celule observate în cazul controlului, pentru toate probele studiate. Celulele care prezintă nucleu luminos prezente în probele de magnetită comercială pun în evidență condensarea cromatinei.

## ii. Citometrie în flux

Pentru o mai bună înțelegere a proprietăților de biocompatibilitate s-au realizat studii de citometrie de flux pentru pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.15).



**Figura IV.15:** Diagrame obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa (A-martor) sau tratate cu nanoparticule de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (C).

Probele au fost analizate utilizând un citometru în flux marca Beckman Coulter Epics XL. Rezultatele au fost analizate utilizând *software*-ul FlowJo, iar cuantificarea

procentului de celule aflate în diferite etape ale ciclului celular a fost realizată pe baza modelului Dean-Jett-Fox.

În Figura IV.15. sunt prezentate diagramele obținute în urma analizei prin citometrie în flux a culturilor de celule HeLa tratate cu nanoparticule de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.15-B) și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura IV.15-C). În Figura IV.15-A sunt prezentate celule HeLa care nu sunt tratate cu particule de magnetită (martor).

Analiza diagramelor obținute confirmă că, în culturile de celule tratate cu pulberi de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fazele ciclului celular al culturilor de HeLa precum și durata acestuia respectă un ciclu normal, similar cu cel al celulelor netratate. S-a demonstrat astfel faptul că pulberile studiate nu prezintă toxicitate asupra liniei celulare testate.

În urma evaluării proprietăților de biocompatibilitate prin citometrie în flux s-a observat că materialele investigate nu alterează progresia ciclului celular normal, indicii obținuți pentru fiecare etapă având valori comparabile cu cele obținute în cazul culturilor celulare control, netratate.

#### IV.3.2. Influența dimensiunii magnetitei asupra proprietăților antimicrobiene

În prezent una dintre cele mai mari probleme cu care se confruntă domeniul sănătății publice la scară mondială este reprezentată de apariția microorganismelor rezistente la antibiotice. Cunoașterea istoriei epidemiologice în cazul infecțiilor datorate diverselor tulpini microbiene este foarte importantă pentru a putea ține sub observație evoluția infecțiilor cât și apariția de noi tulpini rezistente la antibiotice. Speciile microbiene de interes actual aparțin unui spectru foarte larg, de agenți patogeni *Gram pozitivi*, *Gram negativi* cât și unor specii de fungi.

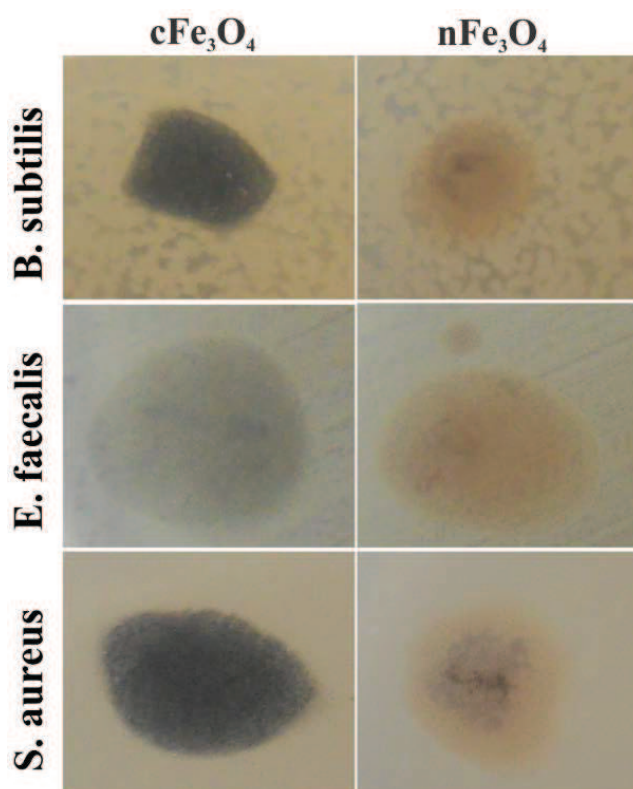
De-a lungul timpului înțelegerea dezvoltării de microorganisme rezistente la antibiotice și care prezintă un risc ridicat asupra sănătății oamenilor a fost posibilă prin utilizarea de teste specifice calitative și cantitative în *vitro*. În acest context, studiile noastre s-au axat pe evaluarea proprietăților antimicrobiene ale materialelor oxidice care pot avea potențiale aplicații în remedierea mediului, asupra unora dintre cei mai des întâlniți agenți patogeni.

Astfel, activitatea antimicrobiană a pulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost studiată pe tulpini bacteriene frecvent implicate în etiologia unor procese infecțioase, Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa* 1397, *Escherichia coli* ATCC 25922) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* ATCC 25293, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212), cât și pe o tulpină levurică de *Candida albicans* ATCC 26790.

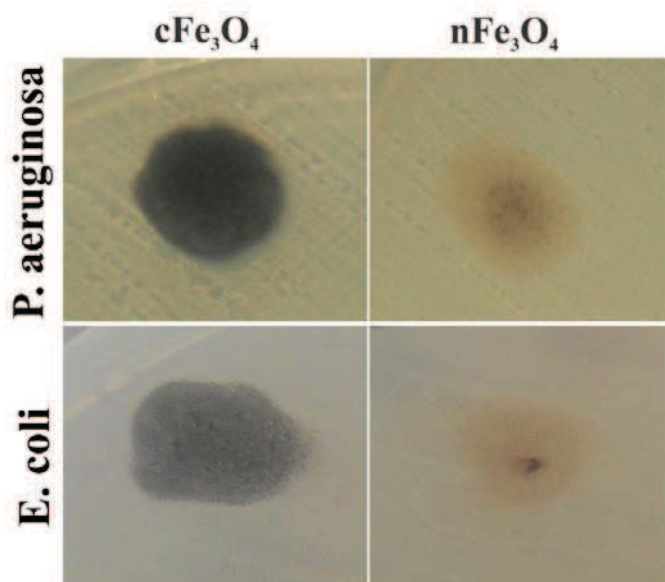
În Figurile IV.16 și IV.17. sunt prezentate rezultatele evaluării calitative a activității antimicrobiene a nanoparticulelor de magnetită comercială ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), respectiv magnetită obținută în laborator ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) asupra bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative.

În urma studiilor calitative ale activității antibacteriene a nanoparticulelor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  s-a observat un efect inhibitor al acestora împotriva *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Pseudomonas aeruginosa* 1397. Mai mult, a fost pus în evidență și un efect inhibitor asupra tulpinilor *Escherichia coli* ATCC 25922 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293.

Activitatea antifungică a nanopulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  rezultată în urma studiilor calitative este prezentată în Figura IV.18.

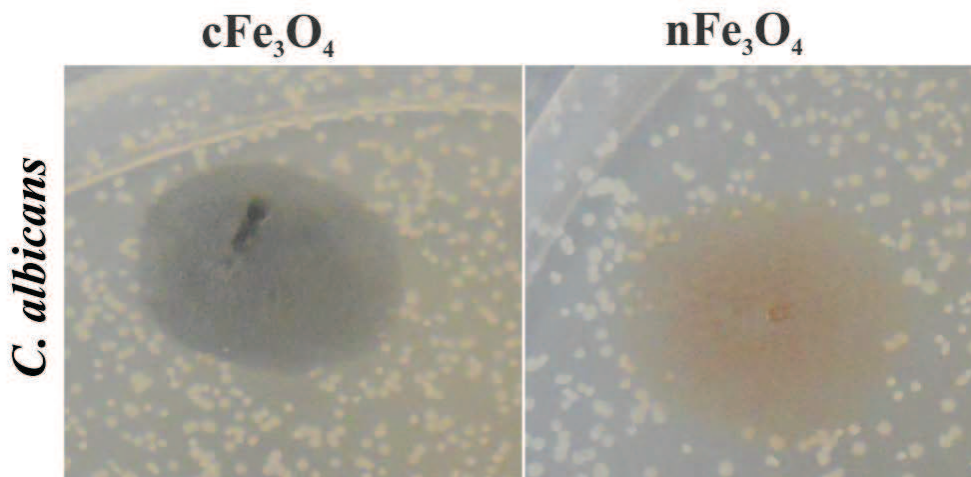


**Figura IV.16:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25293).



**Figura IV.17:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  asupra bacteriilor Gram-negative (*Pseudomonas. aeruginosa* 1397, *Escherichia coli* ATCC 25922).





**Figura IV.18:** Evaluarea calitativă a activității inhibitorii a pulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  asupra tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790.

Dupa cum se poate observa din imagine atât pulberile de magnetită comercială cât și pulberile de magnetită nanometrică obținută prin coprecipitare au prezentat un efect inhibitor asupra tulpinii levurice *Candida albicans* ATCC 26790.

#### IV.4. Concluzii

Particule de magnetită la scară nanometrică au fost obținute prin coprecipitare la temperatura camerei plecând de la clorură feroasă tetrahidrată și clorură ferică hexahidrată. Atât pulberile de magnetită comercială cât și cele de magnetită obținută în laborator au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic și biologic. Capacitatea de adsorbție a ionilor de arsenic și de cupru din soluții cu ajutorul pulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost, de asemenea, investigată.

Structura și dimensiunea pulberilor  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  au fost investigate prin difracție de raze X, microscopie electronică în transmisie și microscopie electronică de baleiaj. Rezultatele obținute prin cele trei tehnici de analiză au arătat că atât  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  prezintă o structură spinelică iar forma și dimensiunea sunt influențate de modul de obținere. Pulberile obținute în laborator prin metoda de co-precipitare prezintă o formă sferică, uniformă și sunt la scară nanometrică. În același timp, pulberile de magnetită comercială prezintă o formă neregulată iar dimensiunea particulelor este de 7 ori mai mare decât cea a particulelor de magnetită obținută în laborator.

Măsurătorile de spectroscopie FTIR ne-au permis evidențierea grupărilor specifice oxidului de fier în cele două tipuri de pulberi studiate ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Mai mult decât atât, s-a arătat că adsorbția ionilor de arsenic și de cupru nu conduce la apariția de maxime suplimentare ci este pusă în evidență prin deplasarea acestora. Studiile de adsorbție-desorbție de gaz prin metoda BET au permis determinarea suprafeței specifice, a volumului și dimensiunii medii a porilor. S-a constatat astfel că suprafața specifică și volumul mediu al porilor crește atunci când dimensiunea particulelor de magnetită scade.

Eficiența de îndepărtare a ionilor de cupru și arsenic de către pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost studiată prin experimente de lot folosind soluții apoase conținând diferite concentrații de  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$ . Pentru a obține o bună estimare a capacității maxime de adsorbție de arsenic și cupru de către pulberile de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost utilizat

modelul Langmuir. În final, s-a arătat că suprafața specifică a pulberilor joacă un rol important în ceea ce privește adsorbția de diferite metale, cum ar fi cupru și arsenic.

Toxicitatea nanoparticulelor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  a fost studiată prin intermediul testelor în *vitro* utilizând culturi de celule HeLa. Pentru concentrațiile testate în *vitro* pe celule HeLa, s-a dovedit că probele studiate nu prezintă un caracter citotoxic asupra acestora. Celulele testate și-au menținut viabilitatea în prezența pulberilor de  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  și  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Metodele de investigare utilizate în acest studiu pentru caracterizarea complexă a materialelor și rezultatele prezentate ar putea duce la o mai bună înțelegere a fenomenelor de adsorbție și ar putea ajuta la dezvoltarea de noi materiale oxidice pentru diverse aplicații, cum ar fi reabilitarea mediului marin, remedierea siturilor contaminate și a apelor continentale și/sau oceanice.

## **Bibliografie**

1. Hochella, Jr., M.F., Moore, J.N., Putnis, C.V., Putnis, A., Kasama, T., Eberl, D.D., 2005. Direct observation of heavy metal–mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: implications for metal transport and bioavailability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1651–1663.
2. Gilbert, B., Banfield, J.F., 2005. Molecular-scale processes involving nanoparticulate minerals în biogeochemical systems. *Rev. Mineral. Geochem.* 59, 109–155.
3. Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., 2001. Sorption of trace elements on mineral surfaces: modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption în the marine environment. *Int. Geol. Rev.* 43, 963–1073.
4. <http://www.conserve-energy-future.com>, 2015.09.08.
5. Zhu, J., Baig, S.A., Sheng, T., Lou, Z., Wang, Z., Xu, X., 2015.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{MnO}_2$  assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 286, 220–228.
6. 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.
7. Dalida, M.L.P., Mariano, A.F.V., Futralan, C.M., Kan, C.-C., Tsai, W.-C., Wan, M.-W., 2011. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 275, 154–159.
8. [http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/copper.cfm#What are EPA's drinking water regulations for copper?](http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/copper.cfm#What%20are%20EPA's%20drinking%20water%20regulations%20for%20copper?) 2015.09.08.
9. Tuna, A.Ö.A., Özdemir, E., Şimşek, E.B., Beker, U., 2013. Removal of As (V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions *Chem. Eng. J.* 223, 116–128.
10. Yang, G., Liu, Y., Song, S., 2015. Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite în aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1497–1503.
11. Pontius, F.W., Brown, K.G., Chen, C.J., 1994. Health implications of arsenic în drinking. *J. Am. Water Works Assoc.* 86, 52–63.
12. He, J., Charlet, L., 2013. A review of arsenic presence în China drinking water. *J. Hydrol.* 492, 79–88, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.04.007>.
13. Kartinen, E.O., Martin, C.J., 1995. An overview of arsenic removal processes. *Desalination* 103, 79–88, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(95\)00089-5](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(95)00089-5).
14. Wang, X.S., Zhu, L., Lu H.J., 2011. Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite în aqueous solutions. *Desalination* 276, 154–160.

15. Lunge, S., Singh, S., Sinha, A., 2014. Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *J. Magn. Magn. Mater.* 356, 21–31.
16. 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*-submitted.
17. Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman M.Z., Amin, J., 2013, a. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules* 18, 7533-7548.
18. Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Gharayebi, Y., Shamel, K., Nadi, B., 2013, b. Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/(3-Aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for Lead(II) removal from aqueous solution. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 23, 599–607.
19. Khatiri, R., Reyhani, A., Mortazavi, S.Z., Hossainipour, M., 2012. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/APTES core-shell nanoparticles. *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4) 12-14 March, Kish Island, I.R. Iran*
20. Liu, X.Q., Ma, Z.Y., Xing, J.M., Liu, H., 2004. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica. *Nanospheres. J. Magn. Magn. Mater.* 270, 1–6.
21. Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2003. *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, second ed., Wiley–VCH, Denmark.
21. Yang, K., Peng, H., Wen, Y., Li, N., 2010. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 256, 3093–3097.
22. 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.
23. Graves, P.R., Johnston, C., Campaniello, J.J., 1988. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Mater. Res. Bull.* 23, 1651–1660.
24. Shebanova O.N., Lazor, P., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* 174, 424–430.
25. 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
26. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
27. 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles used as arsenic adsorbents. *Chem. Eng. J.* 168, 1008-1015
28. 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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals. *Science* 314, 964-967.
29. Rahbari R, Sheahan T, Modes V, Collier P, Macfarlane C, Badge RM; Sheahan; Modes; Collier; MacFarlane; Badge (2009). "A novel L1 retrotransposon marker for HeLa cell line identification". *BioTechniques* 46 (4): 277–84. doi:10.2144/000113089 (inactive 2015-01-13). PMC 2696096. PMID 19450234.

30. Scherer WF, Syverton JT, Gey GO; Syverton; Gey (1953). "Studies on the propagation *in vitro* of poliomyelitis viruses. IV. Viral multiplication *in* a stable strain of human malignant epithelial cells (strain HeLa) derived from an epidermoid carcinoma of the cervix". *J. Exp. Med.* 97 (5): 695–710. doi:10.1084/jem.97.5.695. PMC 2136303. PMID 13052828.

### **Lista lucrari stiintifice pe tematica tezei**

1. Removal of As and Cu using magnetite nanoparticles, Simona Liliana Iconaru, Cristina Liana Popa, Mikael Motelica-Heino, Régis Guégan, Carmen Steluta Ciobanu, Daniela Predoi, , Applied clay Science-submitted
2. "Porous Methyltrimethoxysilane Coated Nanoscale-Hydroxyapatite for Removing Lead Ions from Aqueous Solutions, C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, C. L. Popa, A. Costescu, M. Motelica-Heino, and D. Predoi," Journal of Nanomaterials, vol. 2014, Article ID 361061, 9 pages, 2014. doi:10.1155/2014/361061
3. "Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions," Rodica V. Ghita, Simona Liliana Iconaru, Cristina Liana Popa, et al., Journal of Nanomaterials, vol. 2014, Article ID 176426, 7 pages, 2014. doi:10.1155/2014/176426
4. Synthesis And Characterisation Of Dextran Coated Hydroxyapatite For Environmental Applications Adrian Costescu, Ecaterina Andronescu, Bogdan Ștefan Vasile, Roxana Trușcă, Philippe Le Coustumer, Emil Ștefan Barna, Simona Liliana Iconaru, Mikael Motelica-Heino, Carmen Steluța Ciobanu, , U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 76, Iss. 4, 2014.

### **Lista lucrarii stiintifice generala**

1. Antimicrobial Activity Of Thin Solid Films Of Silver Doped Hydroxyapatite Prepared By Sol-Method, Simona Liliana Iconaru, Patrick Chapon, Philippe Le Coustumer, Daniela Predoi, The Scientific World Journal, Pag. 1-8, 2014, Doi:10.1155/2014/165351.
2. Iron Oxide Magnetic Nanoparticles, Characterization And Toxicity Evaluation By In Vitro And In Vivo Assays, Alina Mihaela Prodan, Simona Liliana Iconaru, Carmen Steluta Ciobanu, Mariana Carmen Chifiriuc, Mihai Stoicea, Daniela Predoi, Journal Of Nanomaterials, Vol. 2013, Article Id 587021, Pp. 1-10, Doi:10.1155/2013/587021.
3. Study On Europium Doped Hydroxyapatite Nanoparticles By Fourier Transform Infrared Spectroscopy And Their Antimicrobial Properties, S.L. Iconaru, M. Motelica-Heino, D. Predoi, Journal Of Spectroscopy (Spectroscopy-An International Journal), Volume 2013, Article Id 284285, Pp. 1-10, Http://Dx.Doi.Org/10.1155/2013/284285.
4. Magnetic Properties And Biological Activity Evaluation Of Iron Oxide Nanoparticles, A. M. Prodan, S.L. Iconaru, C. M. Chifiriuc, C. Bleotu, C. S. Ciobanu, M. Motelica-Heino, S. Sizaret, D. Predoi, Journal Of Nanomaterials, Vol. 2013, Article Id 893970, 7 Pages, 2013. Doi:10.1155/2013/893970
5. Synthesis And Antibacterial And Antibiofilm Activity Of Iron Oxide Glycerol Nanoparticles Obtained By Coprecipitation Method, Iconaru, Simona Liliana; Prodan, Alina Mihaela; Le Coustumer, Philippe, D. Predoi. Journal Of Chemistry, Article Number: 412079 Doi: 10.1155/2013/412079 Published: 2013.
6. Vibrational Investigations Of Silver-Doped Hydroxyapatite With Antibacterial Properties, C.S. Steluta; S.L. Iconaru, P. Le Coustumer; D. Predoi, Journal Of Spectroscopy Doi: 10.1155/2013/471061 Published: 2013.
7. Synthesis And Antimicrobial Activity Of Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles, Ciobanu, Carmen Steluta; Iconaru, Simona Liliana; Chifiriuc, Mariana Carmen; A. Costescu, P. Le Coustumer, D. Predoi, Biomed Research International Article, Number: 916218 Doi: 10.1155/2013/916218 Published: 2013.



8. Fabrication, Characterization, And Antimicrobial Activity, Evaluation Of Low Silver Concentrations In Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles, A. Costescu, C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, R. V. Ghita, C. M. Chifiriuc, L. G. Marutescu, Daniela Predoi, Journal Of Nanomaterials Article Number: 194854 Doi: 10.1155/2013/194854 Published: 2013.
9. Structural Properties Of Silver Doped Hydroxyapatite And Their Biocompatibility, C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru I. Pasuk, B.S. Vasile, A.R. Lupu, A. Hermenean, A. Dinischiotu, Daniela Predoi, Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications Volume: 33 Issue: 3 Pages: 1395-1402 Published: Apr 1 2013.
10. Structural Characterization And Magnetic Properties Of Iron Oxides Biological Polymers Iconaru, S. L.; Ciobanu, C. S.; Le Coustumer, P.; Predoi D., Conference: 3rd International Conference On Superconductivity And Magnetism (ICSM) Location: Istanbul, Turkey Date: Apr 29-May 04, 2012, Journal Of Superconductivity And Novel Magnetism Volume: 26 Issue: 4 Special Issue: Si Pages: 851-855 Doi: 10.1007/S10948-012-1855-Z Published: Apr 2013.
11. Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Doped Dextran Thin Films Produced By Spin Coating Deposition Solution, S.L. Iconaru, E. Andronescu, C.S. Ciobanu, A.M. Prodan, P. Le Coustumer, D. Predoi Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures Volume: 7 Issue: 1 Pages: 399-409 Published: Jan-Mar 2012.
12. Synthesis, Structure, And Luminescent Properties Of Europium-Doped Hydroxyapatite Nanocrystalline Powders, C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, F. Massuyeau, L.V.Constantin, A. Costescu, D. Predoi, Journal Of Nanomaterials Article Number: 942801 Doi: 10.1155/2012/942801 Published: 2012.
13. Biomedical Properties And Preparation Of Iron Oxide-Dextran Nanostructures By Maple Technique, Carmen Steluta Ciobanu, Simona Liliana Iconaru, Eniko Gyorgy, Mihaela Radu, M. Costache, A. Dinischiotu, P. Le Coustumer, K. Lafdi, D. Predoi, Chemistry Central Journal Volume: 6 Article Number: 17 Doi: 10.1186/1752-153x-6-17 Published: Mar 13 2012.
14. Antibacterial Activity Of Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles Against Gram-Positive And Gram-Negative Bacteria, Carmen Steluta Ciobanu, Simona Liliana Iconaru, Phillippe Le Coustumer, Liliana Violeta Constantin, Daniela Predoi, Nanoscale Research Letters Volume: 7 Article Number: 324 Doi: 10.1186/1556-276x-7-324 Published: Jun 21, 2012.
15. Assessing Toxicity Of Two Types Of Magnetite Nanoparticles In Human Hepatocarcinoma Cells, M. Radu, S. L. Iconaru, D. Predoi, M. Costache, A. Dinischiotu Conference: 22nd Iubmb Congress/37th Febs Congress Location: Seville, Spain Date: Sep 04-09, 2012, FEBS Journal Volume: 279 Special Issue: Si Supplement: 1 Pages: 205-205 Published: Sep 2012.
16. The Antimicrobial Activity Of Fabricated Iron Oxide Nanoparticles, S. L. Iconaru, C. S. Ciobanu, A. M. Prodan, D. Predoi, Conference: 22nd Iubmb Congress/37th FEBS Congress Location: Seville, Spain Date: Sep 04-09, 2012, Febs Journal Volume: 279 Special Issue: Si Supplement: 1 Pages: 98 Published: Sep 2012.
17. Synthesis And Characterization Of Polysaccharide-Maghemite Composite Nanoparticles And Their Antibacterial Properties, S. L. Iconaru, A. M. Prodan, M. Motelica-Heino, S. Sizaret, D. Predoi, Nanoscale Research Letters Volume: 7 Article Number: 576 Doi: 10.1186/1556-276x-7-576 Published: Oct 22 2012.

18. Characterization Of Sucrose Thin Films For Biomedical Applications, S. L. Iconaru, F. Ungureanu, A. Costescu, M. Costache, A. Dinischiotu, and D. Predoi, Journal Of Nanomaterials Article Number: 291512 Doi: 10.1155/2011/291512 Published: 2011.
19. Europium Concentration Effect Of Europium Doped Hydroxyapatite On Proliferation Of Osteoblast Cells, Frumosu, F.; Iconaru, S. L.; Predoi, D. Digest Journal Of Nanomaterials And Biostructures Volume: 6 Issue: 4 Pages: 1859-1865 Published: Oct-Dec 2011

## Research Article

# Tetraethyl Orthosilicate Coated Hydroxyapatite Powders for Lead Ions Removal from Aqueous Solutions

Rodica V. Ghita,<sup>1</sup> Simona Liliana Iconaru,<sup>1,2</sup> Cristina Liana Popa,<sup>1,3</sup> Adrian Costescu,<sup>4</sup> Philippe Le Coustumer,<sup>5</sup> Mikael Motelica-Heino,<sup>2</sup> and Carmen Steluta Ciobanu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute of Materials Physics, P.O. Box MG 07, 077125 Magurele, Romania

<sup>2</sup> ISTO, UMR 7327 CNRS-Université d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

<sup>3</sup> Faculty of Physics, University of Bucharest, 405 Atomistilor, P.O. Box MG-1, 077125 Magurele, Romania

<sup>4</sup> Hyperion University of Bucharest, 169 Calea Călărășilor, 030615 Bucharest, Romania

<sup>5</sup> Université Bordeaux, EA 4592 Géoressources & Environnement, ENSEGID, 1 allée F. Daguin, 33607 Pessac Cedex, France

Correspondence should be addressed to Carmen Steluta Ciobanu; [ciobanucs@gmail.com](mailto:ciobanucs@gmail.com)

Received 21 June 2014; Accepted 8 July 2014; Published 21 July 2014

Academic Editor: Daniela Predoi

Copyright © 2014 Rodica V. Ghita et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The goal of this study was to synthesize and characterize a porous material based on tetraethyl orthosilicate (TEOS) coated hydroxyapatite (HApTh) after removal experiments of  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solutions. In order to study the morphology and composition, the samples obtained after removal experiments of  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solution with the initial  $Pb^{2+}$  ion concentrations of the aqueous solutions were  $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (HApTh-50) and  $0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (HApTh-450) have been investigated by scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and transmission electron microscopy (TEM). Removal experiments of  $Pb^{2+}$  ions were carried out in aqueous solutions with controlled concentration of  $Pb^{2+}$ . After the removal experiment of  $Pb^{2+}$  ions from solutions, porous hydroxyapatite nanoparticles were transformed into HApTh-50 and HApTh-450 due to the adsorption of  $Pb^{2+}$  ions followed by a cation exchange reaction. The obtained results show that the porous HApTh nanopowders could be used for  $Pb^{2+}$  ions removal from aqueous solutions.

## 1. Introduction

One of the major problems encountered in the public health area worldwide is the poisoning with various heavy metals. Researchers around the world have turned their attention to finding new effective and cost-efficient methods for depollution, considering the fact that heavy metals are nonbiodegradable, having the tendency to accumulate in living bodies, leading to disorders of different functions and to serious diseases [1, 2]. Lead (Pb) is a very toxic heavy metal, found in the earth's crust with an average concentration of 16 mg/kg in soils [3, 4]. On the other hand, lead has been extensively used in various industries, being a constituent in building materials, pipes, lead-acid batteries, bullets, and paints. In a report released by the Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), in 2007, the harmful effect of lead on the human nervous and reproductive systems was emphasized. Contamination of wastewaters represents a major concern

because this is one way of lead bioaccumulation in the food chain [3]. Recent studies have revealed that children are more susceptible to lead poisoning, their bodies being able to absorb around 50% of inhaled or ingested lead and the effects being more pronounced and long-lasting, compared to adults [5]. Moreover, the effects of chronic lead exposure to various functions of the human body have already been reported [3, 6]. In this context, many researchers have focused their attention to developing different methods for dangerous heavy metals removal from wastewaters. Among the methods already used, chemical precipitation, membrane filtration, ion-exchange, and adsorption could be mentioned [7–9]. Of all these methods, the most preferred one is the adsorption of heavy metals ions from aqueous solution using cost-efficient materials [7–9]. Previous studies have revealed that apatites are able to successfully remove lead from aqueous solutions [4, 10]. The best known member of the apatite family is hydroxyapatite (HAp). Synthetic hydroxyapatite,

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , has been used in the last decades in many biomedical applications as coating for orthopedic or dental implants or as filling material for various injuries or defects, being similar to the natural mineral component of the human bones and teeth [11]. Furthermore, two of the most appealing properties for environmental applications that HAp possesses are its ability to adsorb complex organic materials and the capacity of heavy metals ion-exchanging [11–14]. Previous studies have shown that  $\text{Pb}^{2+}$  ions exchange rapidly with Ca, this process inducing morphological changes in the surface region [15–17]. In order to increase the adsorption ability of hydroxyapatite, an increase in its porosity must be obtained. Therefore, doping hydroxyapatite with silicon ions may be the key to increase the porosity, thus creating a better material for lead removal from aqueous solutions. Recent studies have shown that the addition of tetraethoxysilane (TEOS) can induce the formation of large textural pores [18]. Consequently, in order to increase the lead adsorption capacity of hydroxyapatite, it must be doped with a silicon based compound, such as TEOS.

The goal of this study was to synthesize and characterize new porous material based on tetraethyl orthosilicate (TEOS) and hydroxyapatite (HApTh) after removal experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution. The obtained powders after removal experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution when the initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations of the aqueous solutions were  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (HApTh-50) and  $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (HApTh-450) have been investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Another objective was to investigate the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions with different pH values using HApTh nanopowders.

## 2. Experimental Section

**2.1. Materials.** All the reagents including ammonium dihydrogen phosphate  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  (Alpha Aesar), calcium nitrate tetrahydrate  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Alpha Aesar), ethanol, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) with 99.999% purity were purchased from Sigma-Aldrich and lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  with 99.5% purity was purchased from Merck and used without further purification.

**2.2. Synthesis of Hydroxyapatite/TEOS Nanocomposites.** Hydroxyapatite/TEOS nanocomposites (HApTh) were prepared using tetraethyl orthosilicate and hydroxyapatite. The hydroxyapatite  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$  nanoparticles were prepared by setting the atomic ratio of Ca/P at 1.67 in accord with [19, 20]. The hydroxyapatite (HAp) was immobilized into a tetraethyl orthosilicate foam using the technique reported in the literature [20]. HApTh was obtained when tetraethyl orthosilicate solution (1g HAp/10 mL) was dropped on the HAp powder. The mixtures were then stirred vigorously for 30 min until homogeneity was achieved. After forming stable structures, HApTh composites were allowed to dry at  $80^\circ\text{C}$  for 24 h in a vacuum oven for the excess solvent to evaporate. Finally, HApTh composite samples were then ground in order to obtain powders.

**2.3. Samples Characterization.** In order to investigate the composition and morphology of the samples an equipment FESEM HITACHI 4700 coupled with an energy dispersive X-ray attachment (EDAX/2001 device) was used. TEM studies were carried out using a FEI Tecnai 12 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) equipped with a low-dose digital camera from Gatan Inc. (Pleasanton, CA, USA). Small quantities of HApTh powder were dispersed in deionised water and deposited on a copper grid coated with carbon film. This technique allows a good definition of crystal morphology.

The FTIR spectra were acquired using a Spectrum BX spectrometer. Pellets of 10 mm diameter for FTIR measurements were prepared (1% of the powder was mixed and ground with 99% KBr) by pressing the powder mixture at a load of 5 tons for 2 min. The spectra were registered in the range from  $400$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of 4 and 128 times scanning.

The Raman spectra were registered with a Renishaw InVia dispersive Raman spectrometer (2012), equipped with a Leica DM microscope and one laser source at  $514 \text{ nm}$  (gas-type), Spectra Physics Ar ion laser (20 mW). The samples were analyzed using the  $514 \text{ nm}$  laser with a power at  $0.2 \text{ mW}$  and  $1800 \text{ L/mm}$  gratings. The spectral range covered for all spectra is  $100$ – $2000 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution below  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Prior to each reference measurement, the instrument was calibrated on the internal Si-reference standard ( $520.6 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ).

The removal performance of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by the HApTh powders was investigated by batch experiments, monitoring the change of  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration in the aqueous solutions. For these experiments, 5 g of HApTh nanocomposites were added to 500 mL aqueous solution with various initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations and pH values in accord with Jang et al. [21]. The initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations of the aqueous solutions were controlled and the values were set in the range  $0.1$ – $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  by dissolving lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  in deionized water. The pH values of aqueous solutions with controlled initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations were adjusted from 3 to 6 by adding small amounts of  $0.1 \text{ M}$  HCl standard solution. For all experiments the solution was stirred constantly for 24 h by a mechanical stirrer at room temperature.

## 3. Results and Discussions

Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the morphology and elemental composition of synthesized powders after lead removal experiments. SEM images presented in Figure 1 showed that lead incorporation into HApTh samples affects the particle shape. The crystal clusters with needle or rod-like shapes were observed in SEM micrographs for the HApTh-50 and HApTh-450 samples. The clusters with needle or rod-like shapes were distinguished when the  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration from the aqueous solutions was  $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (HApTh-450 samples).

The EDX analysis indicates that calcium, phosphorus, silicon, and oxygen are the major constituents of the samples. The presence of Pb is also observed.

Figure 2 shows the TEM image of HApTh powders after the sorption experiment. These nanoparticles exhibit



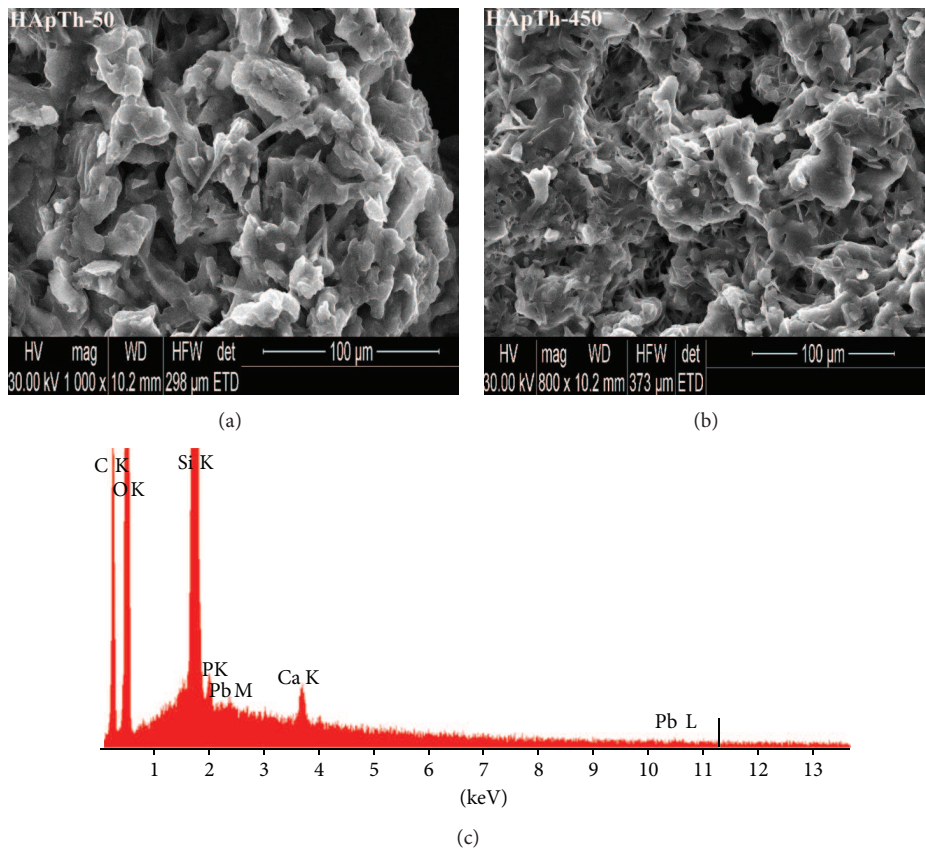


FIGURE 1: SEM micrographs with EDX spectra for the (a) HApTh-50 and (b) HApTh-450 samples.

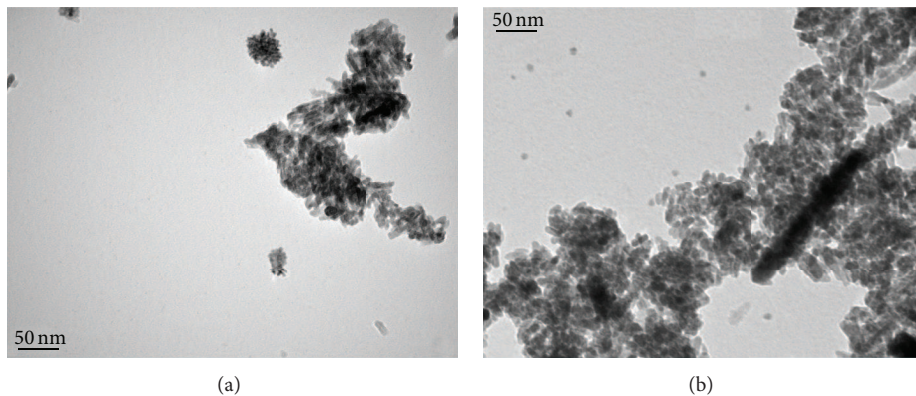


FIGURE 2: TEM micrograph of HAp after  $Pb^{2+}$  removal experiments for: (a) HApTh-50 and (b) HApTh-450 samples.

a needle-like morphology usually observed on HAp powders obtained by coprecipitation method [22]. Moreover, in TEM images it is easy to observe the formation of a new phase (pyromorphite) with a plate-like morphology (especially in the case of HApTh-450 samples). This behavior suggests that the incorporation of lead in the HApTh matrix stimulates local calcium enrichment.

These images also confirm the hypothesis that the main mechanism of lead immobilization is first of all based on the dissolution of HApTh followed by the precipitation of phases with higher lead content [23].

The Fourier transform infrared spectroscopy provides valuable information about the short-range ordering of materials. In Figure 3 are presented the FTIR spectra of the obtained powders after  $Pb^{2+}$  removal experiments. The interaction between lead (II) and HApTh structure led to some modifications of infrared vibrations of the functional groups. This behavior can be explained by the reaction mechanism which involves the HApTh dissolution in acid environment and HApTh Pb crystallisation [24].

In all the spectra the presence at around  $640\text{ cm}^{-1}$  of OH vibration peak could be noticed. The broad peaks in the



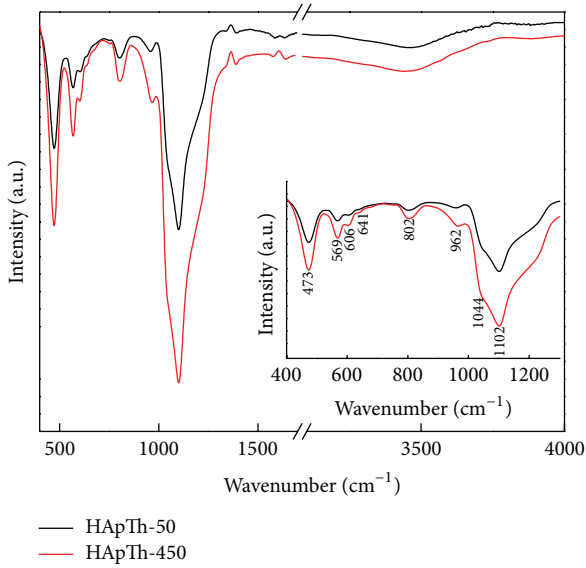


FIGURE 3: FT-IR spectra of HApTh-50 and HApTh-450 samples.

regions  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  and  $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the hydroxyl groups [25–27].

The specific bands of  $(\text{PO}_4^{3-})$  phosphate groups characteristic to hydroxyapatite structure were observed at  $568\text{ cm}^{-1}$ ,  $637\text{ cm}^{-1}$ ,  $605\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$ , and  $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  [28, 29]. The  $964\text{ cm}^{-1}$  band can be associated to the  $\nu_1$  nondegenerated symmetric stretching mode of P–O. The vibrational bands at  $605\text{ cm}^{-1}$  and  $568\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the triply degenerated  $\nu_4$  vibration of O–P–O bond, and the band at  $472\text{ cm}^{-1}$  may be attributed to the  $\nu_2$  bending of O–P–O bond. Moreover, the weak band observed around  $1500\text{ cm}^{-1}$  could be assigned to the A-type carbonate ion substitutions, whereas the bands at  $1422\text{--}1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) can be attributed to B-type  $\text{CO}_3^{2-}$  substitutions [30–32].

Moreover, it is well known that the vibrations bands (stretching and bending) assigned to the Si–O–Si bonds appear in the  $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  and  $550\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  spectral regions. In the FTIR spectra (Figure 3) it is obvious that the stretching and bending bands of  $\text{SiO}_4$  groups are overlapping with the band of the  $\text{PO}_4$  group [30, 31, 33–37].

According to Ping et al. [38] the vibration band at  $806\text{ cm}^{-1}$  (HApTh-450 sample) could be attributed to Si–O stretching of dimer silicate chains, indicating the start of silicate polymerization.

The Raman spectra of the HApTh-50 and HApTh-450 powders are reported in Figure 4. The Raman vibrations bands at  $959$  and  $924\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the  $\nu_1$   $\text{PO}_4$  vibration modes. In HApTh-50 samples, only the  $959\text{ cm}^{-1}$  band appears, whereas the HApTh-450 samples exhibit two bands, one strong at  $959\text{ cm}^{-1}$  and the other band at  $924\text{ cm}^{-1}$ . This behavior is caused by the  $A_g\text{--}E_{2g}$  splitting in the hexagonal  $C_{6h}$  symmetry [38, 39].

For the all samples, the vibrational spectra exhibit a strong molecular character associated with the internal modes of the tetrahedral  $\text{PO}_4^{3-}$ . The  $\nu_2$  bands ( $426\text{ cm}^{-1}$  and  $450\text{ cm}^{-1}$ )

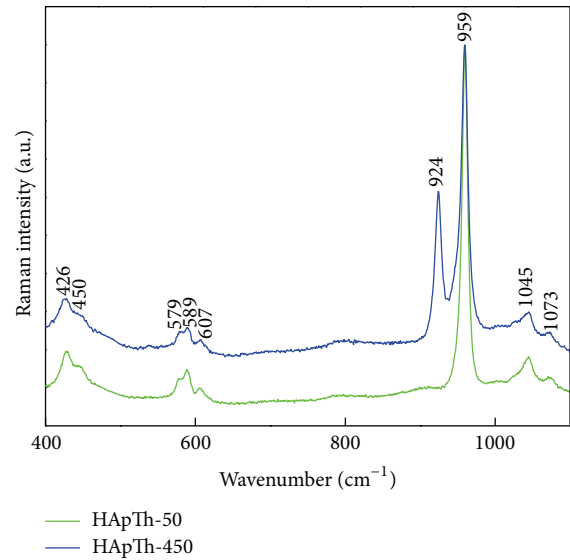


FIGURE 4: Raman spectra for the HApTh-50 and HApTh-450 samples.

are attributed to the O–P–O bending modes;  $\nu_3$  vibration bands ( $1073\text{ cm}^{-1}$  and  $1045\text{ cm}^{-1}$ ) correspond to asymmetric P–O stretching and the  $\nu_4$  bands ( $579\text{ cm}^{-1}$ ,  $589\text{ cm}^{-1}$  and  $607\text{ cm}^{-1}$ ) are attributed mainly to O–P–O bending.

In order to evaluate the impact of the lead concentration in the aqueous solution, absorption experiments were performed. HApTh solutions with concentration varying from  $0.1$  to  $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  at pH 5 were used. The measurements were performed on  $500\text{ mL}$  solution (pH 5) with an initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration of  $63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . In Figure 5 the adsorption efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions as a function of the  $\text{Pb}^{2+}$  concentration in the solution is presented. It was observed that the removal efficiency is dependent on the initial  $\text{Pb}^{2+}$  concentration. For a lead concentration of  $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the removal efficiency reached  $98.6\%$ , showing that the adsorbent material (HApTh) has a strong affinity to  $\text{Pb}^{2+}$  ions. For  $\text{Pb}^{2+}$  concentration ranging from  $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the removal efficiency was around  $100\%$ . This behavior could be explained by the fact that the  $\text{Pb}^{2+}$  ions were completely removed from the solution.

Figure 5 shows the measured lead concentration in the solution after the reaction with HApTh has taken place. For the studies on the effect of the solution pH, a solution containing  $0.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of lead was selected (Figure 6). A solution containing  $563\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was obtained from  $0.9\text{ g}$  of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $1\text{ L}$  of distilled water.

A removal efficiency of  $100\%$  was achieved for pH 6. On the other hand, the removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was  $98.5\%$  at pH 3. The removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was  $99\%$  for pH 4. When the pH value was set to 5 the removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was  $99.5\%$ . The present studies have shown that the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution by hydroxyapatite/TEOS nanocomposites was greater than  $98.6\%$  at all pH values of the aqueous solution used for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions.

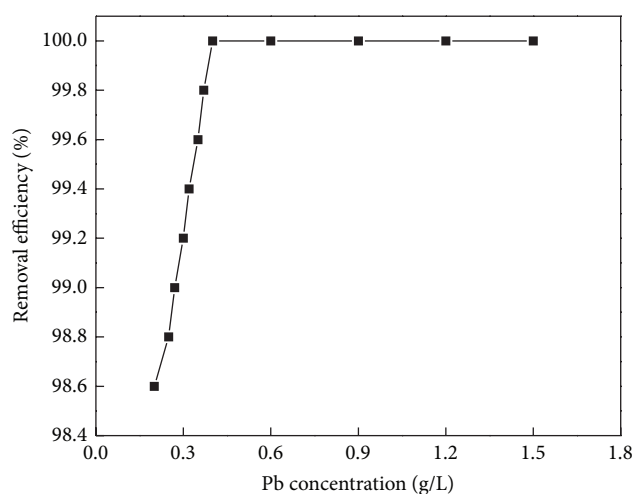


FIGURE 5: Effect of the  $Pb^{2+}$  concentration on the removal of the  $Pb^{2+}$  ions by HApTh.

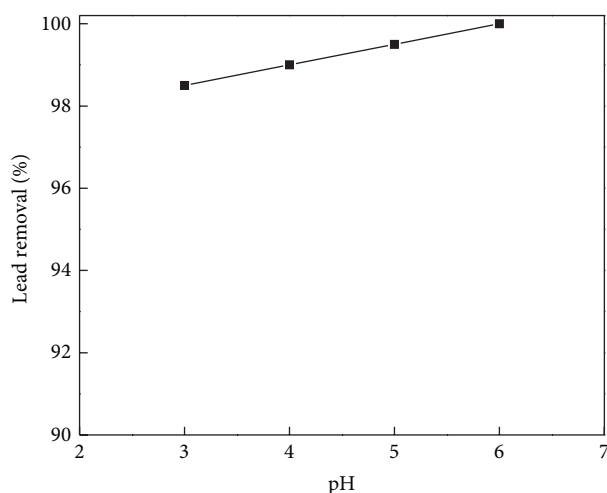


FIGURE 6: Effect of the solution pH on the removal of  $Pb^{2+}$  ions by HApTh.

According to these results, it can be highlighted the fact that the HApTh can really remove  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solutions.

One of the most important parameters which must be considered in the absorption experiments is the pH of the solutions due to the fact that the pH of groundwater and surface waters varies between 5 and 7 [40]. The results of our studies have shown that the solid reaction products of aqueous  $Pb^{2+}$  with the HApTh are mainly pH-dependent, this being in good agreement with other results reported in literature [40].

For the assimilation of different metals from aqueous solutions by hydroxyapatite [17, 41–43] different processes have been proposed, such as metal complexation on the HAp surface, apatite dissolution followed by a new metal phase precipitation, and cation exchange. In previous studies [44], it has been shown that the formation of a stable lead apatite

such as  $Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$  by ion exchange mechanism where  $Pb^{2+}$  present in the solution replaces  $Ca^{2+}$  ions from the hydroxyapatite lattice is possible. Furthermore, the  $Pb_{(10-x)}Ca_x(PO_4)_6(OH)_2$  crystals with higher content of calcium are unstable [45]. Therefore, the HAp should be subject of a permanent process of dissolution and precipitation in order to obtain more stable materials with a higher lead percentage.

#### 4. Conclusions

The main goal of this study was to synthesize a new porous nanocomposite material based on tetraethyl orthosilicate (TEOS) coated hydroxyapatite. In this study we investigated the ability of these new materials to remove  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solutions with different concentration and pH values. After HApTh reacted with the solution containing  $Pb^{2+}$  ions, the lead ions were completely removed from the solution and the dissolution of  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  occurred. The HApTh powders exhibited the higher removal efficiency of  $Pb^{2+}$  ions at pH 6. The TEM studies confirm the hypothesis that the main mechanism of lead immobilization is first of all based on the dissolution of HAp followed by the precipitation of phases with higher lead content. This study showed that the HApTh nanopowders are promising materials for lead ions removal from aqueous solutions with different pH values, being able to be used in the future for depollution of wastewaters.

#### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgment

The financial and encouragement support was provided by the Ministry of Educations of Romania under the project IFA-CEA C2-06.

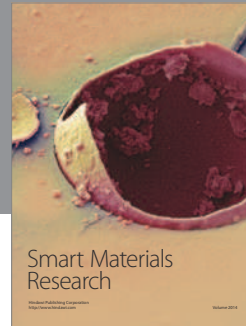
#### References

- [1] D. Liao Dexiang, W. Zheng, X. Li et al., "Removal of lead(II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 126–130, 2010.
- [2] S. H. Jang, B. G. Min, Y. G. Jeong, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1285–1292, 2008.
- [3] H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu, and M. Peng, "Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite," *Journal of Environmental Management*, vol. 86, no. 1, pp. 319–328, 2008.
- [4] Q. Y. Ma, T. J. Logan, S. J. Traina, and J. A. Ryan, "Effects of  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $CO_3^{2-}$  on  $Pb^{2+}$  immobilization by hydroxyapatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 28, no. 3, pp. 408–418, 1994.

- [5] A. L. Morrison, "An assessment of the effectiveness of lead pollution reduction strategies in North Lake Macquarie, NSW, Australia," *The Science of the Total Environment*, vol. 303, no. 1-2, pp. 125–138, 2003.
- [6] G. B. Freeman, J. A. Dill, J. D. Johnson, P. J. Kurtz, F. Parham, and H. B. Matthews, "Comparative absorption of lead from contaminated soil and lead salts by weanling Fischer 344 rats," *Fundamental and Applied Toxicology*, vol. 33, no. 1, pp. 109–119, 1996.
- [7] A. Günay, E. Arslankaya, and I. Tosun, "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 1-2, pp. 362–371, 2007.
- [8] A. Groza, "Review of the processes identified during the polymerization of organic and organosilicon liquid films in atmospheric pressure air corona discharges," *Romanian Reports in Physics*, vol. 64, no. 4, pp. 1227–1242, 2012.
- [9] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals," *Water Research*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479, 1999.
- [10] P. Zhang, J. A. Ryan, and J. Yang, "In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 32, no. 18, pp. 2763–2768, 1998.
- [11] E. S. Bogya, R. Barabás, A. Csavdári, V. Dejeu, and I. Bâldea, "Hydroxyapatite modified with silica used for sorption of copper(II)," *Chemical Papers*, vol. 63, no. 5, pp. 568–573, 2009.
- [12] A. Corami, S. Mignardi, and V. Ferrini, "Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 317, no. 2, pp. 402–408, 2008.
- [13] R. Barabás, A. Pop, E. S. Bogya, and V. Dejeu, "Synthesis and properties of intelligent biomaterials. In 4th Edition of the National Symposium of Biomaterials," *Biomaterials and Medical-Surgery Applications*, vol. 18–20, pp. 1–12, 2007.
- [14] M. Czerniczyniec, S. Fariás, J. Magallanes, and D. Cicerone, "Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: solution composition effects," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 180, no. 1–4, pp. 75–82, 2007.
- [15] D. E. Ellis, J. Terra, O. Warschkow et al., "A theoretical and experimental study of lead substitution in calcium hydroxyapatite," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 8, pp. 967–976, 2006.
- [16] Y. Xu and F. W. Schwartz, "Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions," *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 15, no. 3, pp. 187–206, 1994.
- [17] Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, and J. A. Ryan, "In situ lead immobilization by apatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 27, no. 9, pp. 1803–1810, 1993.
- [18] J. Liu, Q. Yang, X. S. Zhao, and L. Zhang, "Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, no. 1–3, pp. 62–67, 2007.
- [19] C. S. Ciobanu, E. Andronescu, A. Stoicu et al., "Influence of annealing treatment of nano-hydroxyapatite bioceramics on the vibrational properties," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 6, no. 2, pp. 609–624, 2011.
- [20] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, and H. G. Schmelzer, "Principles of polyurethane chemistry and special applications," in *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, G. Oertel, Ed., pp. 11–31, Hanser, Munich, Germany, 2nd edition, 1994.
- [21] S. H. Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, no. 2-3, pp. 294–299, 2008.
- [22] E. Mavropoulos, A. M. Rossi, N. C. C. da Rocha, G. A. Soares, J. C. Moreira, and G. T. Moure, "Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions," *Materials Characterization*, vol. 50, no. 2-3, pp. 203–207, 2003.
- [23] E. Mavropoulos, N. C. C. Rocha, J. C. Moreira, A. M. Rossi, and G. A. Soares, "Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite," *Materials Characterization*, vol. 53, no. 1, pp. 71–78, 2004.
- [24] A. Melinescu, C. Țârdei, C. M. Simionescu, V. Marinescu, and A. Miclea, "Removal of Pb<sup>2+</sup> toxic ions from aqueous solutions on porous hydroxyapatite granules," *Romanian Journal of Materials*, vol. 43, no. 2, pp. 223–226, 2013.
- [25] D. Predoi, R. V. Ghita, F. Ungureanu, C. C. Negrița, R. A. Vatasescu-Balcan, and M. Costache, "Characteristics of hydroxyapatite thin films," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 12, pp. 3827–3831, 2007.
- [26] D. Predoi, M. Barsan, E. Andronescu, R. A. Vatasescu-Balcan, and M. Costache, "Hydroxyapatite-iron oxide bioceramic prepared using nano-size powders," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 3609–3613, 2007.
- [27] A. Costescu, I. Pasuk, F. Ungureanu et al., "Physico-chemical properties of nano-sized hexagonal hydroxyapatite powder synthesized by sol-gel," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 5, no. 4, pp. 989–1000, 2010.
- [28] J. Jeanjean, U. Vincent, and M. Fedoroff, "Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 108, no. 1, pp. 68–72, 1994.
- [29] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, D. Janačković, and M. Mitrić, "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 2, pp. 876–884, 2008.
- [30] I. Rehman and W. Bonfield, "Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 8, no. 1, pp. 1–4, 1997.
- [31] N. Y. Mostafa, H. M. Hassan, and O. H. Abd Elkader, "Preparation and characterization of Na<sup>+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Co-substituted hydroxyapatite," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 5, pp. 1584–1590, 2011.
- [32] M. Palard, E. Champion, and S. Foucaud, "Synthesis of silicated hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 8, pp. 1950–1960, 2008.
- [33] A. Bianco, I. Cacciotti, M. Lombardi, and L. Montanaro, "Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sinterability," *Materials Research Bulletin*, vol. 44, no. 2, pp. 345–354, 2009.
- [34] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2001.
- [35] L. Borum and O. C. Wilson Jr., "Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica," *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3681–3688, 2003.
- [36] A. Groza, A. Surmeian, M. Ganciu, R. Medianu, and I. I. Popescu, "SiO<sub>2</sub>-Like thin films generation in corona discharges in air at atmospheric pressure: IR spectroscopy and atomic force microscopy investigations," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2159–2164, 2005.

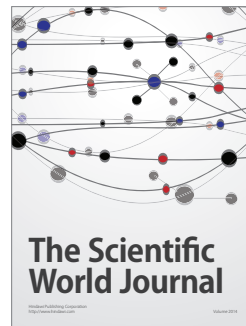
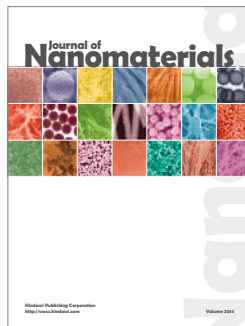
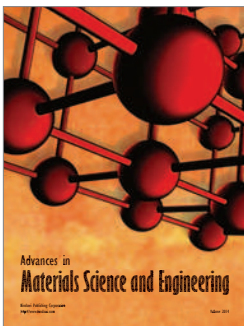
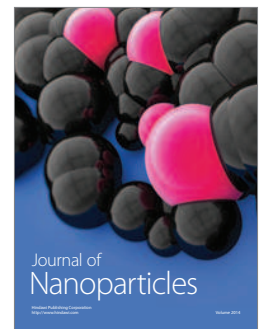
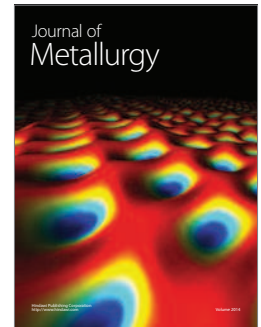
- [37] A. Groza, A. Surmeian, M. Ganciu, R. Medianu, and I. I. Popescu, "Infrared spectral investigation of organosilicon compounds under corona charge injection in air at atmospheric pressure," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 2545–2548, 2005.
- [38] Y. Ping, R. J. Kirkpatrick, P. Brent, P. F. McMillan, and X. Cong, "Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 742–748, 1999.
- [39] G. Bartholomäi and W. E. Klee, "The vibrational spectra of pyromorphite, vanadinite and mimetite," *Spectrochimica Acta A: Molecular Spectroscopy*, vol. 34, no. 7-8, pp. 831–843, 1978.
- [40] A. Hadrich, A. Lautié, and T. Mhiri, "Vibrational study and fluorescence bands in the FT-Raman spectra of  $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  compounds," *Spectrochimica Acta A*, vol. 57, no. 8, pp. 1673–1681, 2001.
- [41] A. G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, and D. Cicerone, "Sorption of antimony onto hydroxyapatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 35, no. 18, pp. 3669–3675, 2001.
- [42] T. Suzuki, T. Hatsushika, and Y. Hayakawa, "Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 77, no. 5, pp. 1059–1062, 1981.
- [43] Y. Suzuki and Y. Takeuchi, "Uptake of a few divalent heavy metal ionic species by a fixed bed of hydroxyapatite particles," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 27, no. 5, pp. 571–576, 1994.
- [44] T. Suzuki, K. Ishigaki, and M. Miyake, "Hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3: exchange characteristics of lead ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ), Journal of the Chemical Society," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 80, pp. 3157–3165, 1984.
- [45] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, and M. Saladini, "Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite," *Waste Management*, vol. 22, no. 8, pp. 853–857, 2002.





**Hindawi**

Submit your manuscripts at  
<http://www.hindawi.com>





## Research Article

# Porous Methyltrimethoxysilane Coated Nanoscale-Hydroxyapatite for Removing Lead Ions from Aqueous Solutions

C. S. Ciobanu,<sup>1</sup> S. L. Iconaru,<sup>1,2</sup> C. L. Popa,<sup>1,3</sup> A. Costescu,<sup>4</sup>  
M. Motelica-Heino,<sup>2</sup> and D. Predoi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Institute of Materials Physics, P.O. Box MG 07, 077125 Magurele, Romania

<sup>2</sup> ISTO, UMR 7327 CNRS Université d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

<sup>3</sup> Faculty of Physics, University of Bucharest, 405 Atomistilor, P.O. Box MG-1, 077125 Magurele, Romania

<sup>4</sup> Hyperion University of Bucharest, 169 Calea Călărășilor, 030615 Bucharest, Romania

Correspondence should be addressed to D. Predoi; [dpredoi@gmail.com](mailto:dpredoi@gmail.com)

Received 4 April 2014; Revised 26 June 2014; Accepted 30 June 2014; Published 16 July 2014

Academic Editor: Arun Kumar

Copyright © 2014 C. S. Ciobanu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The aim of this study was to synthesize new porous nanoparticles based on methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite (MTHAp) for lead removal from aqueous solutions. The morphological and compositional analysis of MTHAp were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Removal experiments of  $Pb^{2+}$  ions were carried out in aqueous solutions with controlled concentration of  $Pb^{2+}$  at a fixed pH value of 3 and 5 respectively. After the removal experiment of  $Pb^{2+}$  ions from solutions, porous hydroxyapatite nanoparticles were transformed into PbMTHAp<sub>3</sub> and PbMTHAp<sub>5</sub> via the adsorption of  $Pb^{2+}$  ions followed by a cation exchange reaction. The X-ray diffraction spectra of PbMTHAp<sub>3</sub> and PbMTHAp<sub>5</sub> revealed that the powders, after removal of the  $Pb^{2+}$  ions, were a mixture of  $Ca_{2.5}Pb_{7.5}(PO_4)_6(OH)_2$ ,  $Pb_2Ca_4(PO_4)_2(SiO_4)$ , and  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Our results demonstrate that the porous hydroxyapatite nanoparticles can be used as an adsorbent for removing  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solutions.

## 1. Introduction

One of the major environmental problems is represented by the global contamination with potentially toxic trace elements (PTTE). Lead has been widely used in the industrial field, for lead-based batteries, ammunition, paints, and building materials [1–4]. Due to their nonbiodegradable behaviour and their incapacity of metabolization and decomposition, PTTE like Pb, Cu, Cd, Zn, and Hg are the main contaminants of soils and ground or surface waters. Their progressive accumulation in the human body can cause significant health problems, inducing chronic illness which, when untreated, can lead to a painful death.

Among a large variety of PTTE, one of the most dangerous is lead. Because of its unique properties, such as

resistance to corrosion, malleability, and poor conductivity, it has been used since ancient times for many applications being found in pipes, pottery, or pigments [5]. Over time, it has become more and more clear that lead exposure for a long period of time may cause many health problems, affecting the human reproductive, nervous, gastrointestinal, immune, renal, cardiovascular, skeletal, muscular, and hematopoietic systems [5, 6]. Furthermore, it impairs the development process [5, 6]. Recently, The International Agency for Research on Cancer (IARC) has included lead in the list of possible human carcinogens (IARC, 1987) together with its inorganic compounds (IACR 2006) [5]. Therefore, researchers worldwide have focused on developing new and improved methods for removing PTTE from different environmental compartments such as soils and waters. Nowadays, different

methods such as chemical precipitation [7, 8], nanofiltration [7–9], reverse osmosis [7–10], and adsorption [7, 11–14] are used for depollution of water.

In the last decades, a major attention has been given to a special material, hydroxyapatite (HAp)  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , due to its remarkable properties. Being the main inorganic constituent of bone and teeth and a natural source of phosphate, hydroxyapatite is widely used in the medical field for many orthopaedic, dental, and maxillofacial applications. On the other hand, hydroxyapatite has a high sorption capacity for actinides and divalent metals [15, 16]. Furthermore, previous studies have revealed a high capacity for removing divalent ions from aqueous solutions [17] and contaminated soils [15]. For the removal of PTTE from polluted media by synthetic HAp different mechanisms have been reported, like ion exchange [18] and substitution of Ca ions in HAp by metals ions [15, 18]. In order to improve the capacity of adsorption, it was shown that there are several factors that must be taken into account, among them the type of divalent metal, the physicochemical properties of HAp, the metal concentration, the solution pH, and so forth [19].

Thus, the aim of this study was to prepare methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite (MTHAp) composite powders at nanoscale and to investigate the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions using MTHAp samples with different pH values of the solution.

## 2. Materials and Methods

The morphological and compositional analysis of MTHAp were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Batch experiments at a fixed pH of 3 and 5 were conducted with the powders and solutions of lead.

**2.1. Experimental Section.** All the reagents for the HAp synthesis, including ammonium dihydrogen phosphate  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  (Alpha Aesar) and calcium nitrate  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Alpha Aesar), were purchased without further purification. Methyltrimethoxysilane (MTMS,  $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ ) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  and extra pure HCl solution acquired from Merck were used for adjusting the initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration and pH value in the aqueous solutions.

**2.2. Preparation of Methyltrimethoxysilane Coated Hydroxyapatite (MTHAp).** Methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite (MTHAp) was synthesized using as precursors methyltrimethoxysilane and hydroxyapatite. The hydroxyapatite  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{HAp})$  was immobilized into a methyltrimethoxysilane foam using the technique reported in literature [20, 21]. In accord with [21], the atomic ratio Ca/P was set at 1.67 for obtaining pure HAp. The MTHAp was achieved by dropping the solution containing methyltrimethoxysilane (1 g HAp/10 mL) onto HAp powders after the last centrifugation. The mixture was then stirred

vigorously for 1 h until homogeneity was achieved. The final MTHAp composites were dried in a vacuum oven at  $80^\circ\text{C}$  for 72 h. To obtain the powders, the MTHAp composite samples were ground after drying.

**2.3. Removal Experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  Ions in Aqueous Solution.** Removal performance of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by the MTHAp composite powders was investigated by batch experiments, monitoring the change of  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration in the aqueous solution. For these experiments, 5 g of MTHAp composite sample was added to 500 mL aqueous solution with various initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations and pH values in accord with Jang et al. [17]. The initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations of the aqueous solutions were controlled and the values were set in the range  $0.1\text{--}0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  by dissolving lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  in deionized water. The pH values of aqueous solutions with a controlled initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration were adjusted from 5 to 3 by adding small amounts of 0.1 M HCl standard solution. For all experiments the solution was stirred constantly for 24 h by a mechanical stirrer at room temperature.

**2.4. Characterization.** The functional groups present in the prepared powders were identified by FTIR (Spectrum BX Spectrometer). For this, 1% of the powder was mixed and ground with 99% KBr. Pellets of 10 mm diameter for FTIR measurements were prepared by pressing the powder mixture at a load of 5 tons for 2 min and the spectrum was taken in the range of  $400$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$  with a resolution of 4 and 128 times scanning. The X-ray diffraction spectra for the MTHAp samples were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer, with nickel filtered  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) radiation. The diffraction patterns were collected in the  $2\theta$  range  $20^\circ\text{--}60^\circ$ , with a step of  $0.02^\circ$  and 34 s measuring time per step. Scanning electron microscopy (SEM) study was performed on a HITACHI S2600N-type microscope equipped with an energy dispersive X-ray attachment (EDAX/2001 device). The concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  ions remaining in the solution after the MTHAp reacted with the  $\text{Pb}^{2+}$  ion-containing solution was determined by flame atomic absorption spectroscopy (Hitachi Z-8100 spectrophotometer).

The amount of retained lead ion concentration was obtained using atomic absorption. The removal efficiency of lead ions was calculated using the following formula:

$$R (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100, \quad (1)$$

where  $C_o$  and  $C_e$  are the initial and the equilibrium concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  (g/L).

The adsorption isotherm was also obtained by mixing a solution with different initial concentrations of  $\text{Pb}^{2+}$  with a known amount of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane powder until the equilibrium was achieved. The sorption capacity representing the amount of metal retained on the unit mass of sorbent at the equilibrium

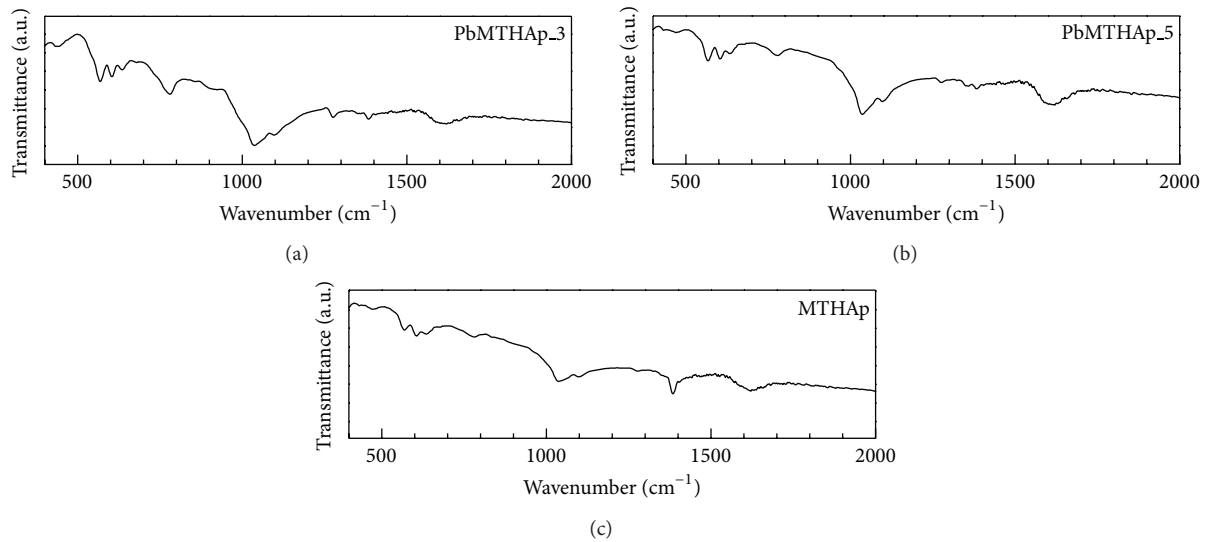


FIGURE 1: FTIR spectra of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane before (MTHAp) and after removal experiment of Pb<sup>2+</sup> at pH 5 (PbMTHAp\_5) and pH 3 (PbMTHAp\_3).

was also estimated. The amount adsorbed at equilibrium,  $q_e$ , was calculated with the following formula:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

where  $C_0$  is initial concentration, (mg/L);  $C_e$  is equilibrium concentration, (mg/L);  $V$  is volume of solution, (L);  $m$  is adsorbent quantity, (g).

### 3. Results and Discussions

The FTIR spectra of the methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite powder before (MTHAp) and after the removal experiment of Pb<sup>2+</sup> ions at pH 5 (PbMTHAp\_5) and pH 3 (PbMTHAp\_3) are shown in Figure 1. The most noticeable feature in these spectra concerns the presence of the typical  $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$  and  $\nu_3\text{PO}_4^{3-}$  bands [22, 23]. The bands present in the ranges 530–650 cm<sup>-1</sup> and 900–1200 cm<sup>-1</sup> correspond to IR vibrations of phosphate group belonging to apatite [24, 25].

The band at 475 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the  $\nu_2\text{PO}_4^{3-}$  vibrational mode. According to Gibson et al. [26] the incorporation of silicon in the HAp lattice affects the FTIR spectra of HAp, in particular the P–O vibrational bands. In previous studies realised by Karakassides et al. [27] and Bogya et al. [28] it was shown that the distortion is caused by the stretching vibrations assigned to the Si–O–Si bonds that should appear in the range of 950–1200 cm<sup>-1</sup>. Due to the presence of the phosphate groups in the range of 950–1200 cm<sup>-1</sup>, the peaks associated to Si–O–Si bonds cannot be observed [29, 30]. In addition, the band which appears at 631 cm<sup>-1</sup> is assigned to the vibrational stretching mode of OH in the apatite lattice. Moreover, the band at around 3435 cm<sup>-1</sup> is assigned to the water adsorbed on the surface. Another characteristic peak of the adsorbed water appears at

1640 cm<sup>-1</sup>, due to O–H bending. According to Zhai et al. [31] the bands around 3400 cm<sup>-1</sup> are due to O–H stretching of water associated to crystallization.

Figure 2 presents the X-ray diffraction patterns of the methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite powder before (MTHAp) and after the removal experiment of Pb<sup>2+</sup> ions at pH 5 (PbMTHAp\_5) and pH 3 (PbMTHAp\_3), respectively. All the diffraction peaks of MTHAp powders could be assigned to the standard characteristic peaks of hexagonal hydroxyapatite and no secondary phases were detected, indicating that the phase of the samples was of pure HAp [20]. The diffraction patterns support the fact that HAp nanoparticles were successfully coated with methyltrimethoxysilane without any structural changes. The hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane composite was likely to be transformed into PbMTHAp via the adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions followed by the cation exchange reaction [32].

The spectra of PbMTHAp\_5 and PbMTHAp\_3 revealed that the powders after the removal of Pb<sup>2+</sup> were a mixture of  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (represented by \* in the XRD spectra), and  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . In previous studies on the removal of lead ions from aqueous solution by a phosphosilicate glass, Kim et al. [33] showed that, at pH 3 and 5, only  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  crystals formed on the glass when the glass reacted with the solution containing Pb<sup>2+</sup> ions. On the other hand, Zhang et al. [34], in their recently study on the efficient and selective immobilization of Pb<sup>2+</sup> in a highly acidic wastewater using strontium hydroxyapatite nanorods, showed that the final solids were a mixture of SrHAp, PbHPO<sub>4</sub>, and Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH).

The hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane before and after the reaction with the Pb<sup>2+</sup> ion-containing solution with pH 3 and 5 for 24 h was investigated by SEM and the results are presented in Figure 3. The SEM investigations suggest that the solid reaction products of aqueous Pb with

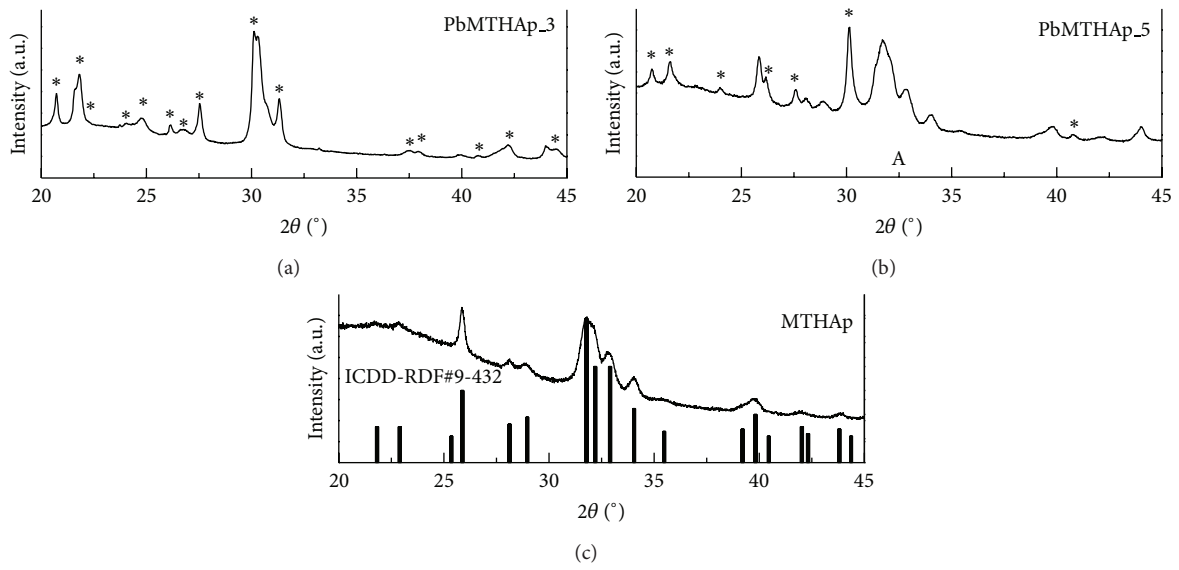


FIGURE 2: XRD patterns of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane before (MTHAp) and after the removal experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  at pH 5 (PbMTHAp\_5) and pH 3 (PbMTHAp\_3). \*—represent the packs associated with overlapping of  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ .

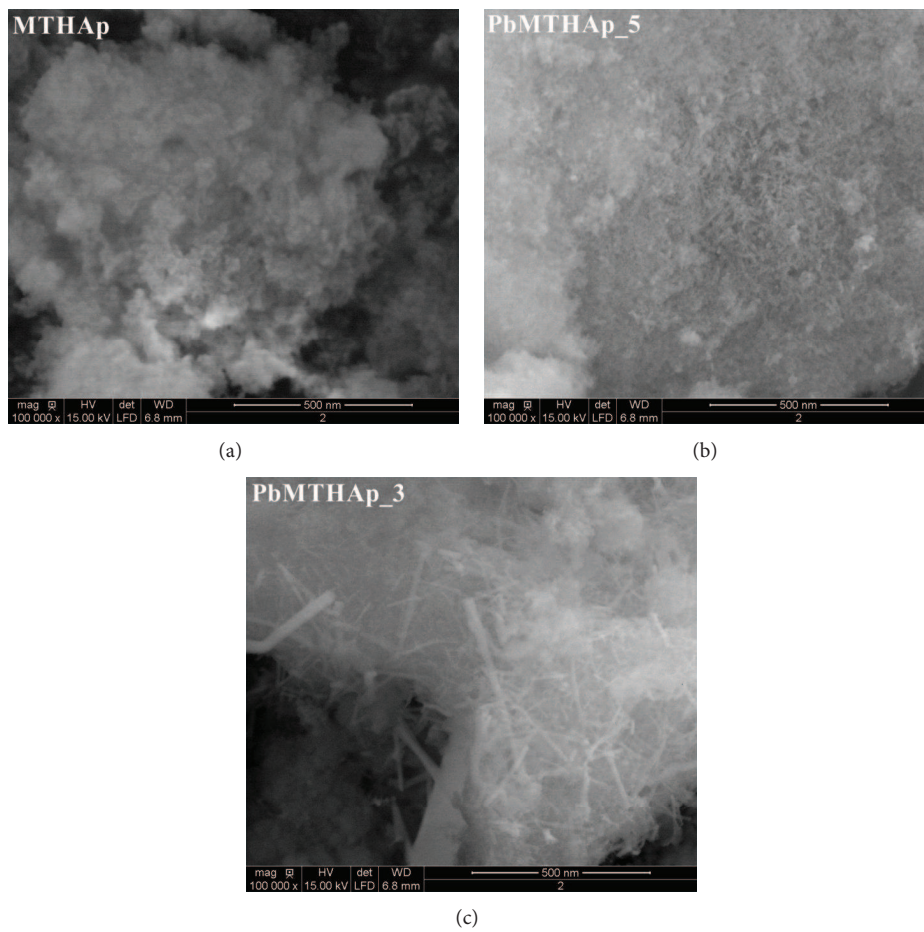


FIGURE 3: SEM micrographs of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane (MTHAp) before and after the reaction with a solution containing 950 mg of Pb/L at pH 5 (PbMTHAp\_5) and pH 3 (PbMTHAp\_3).



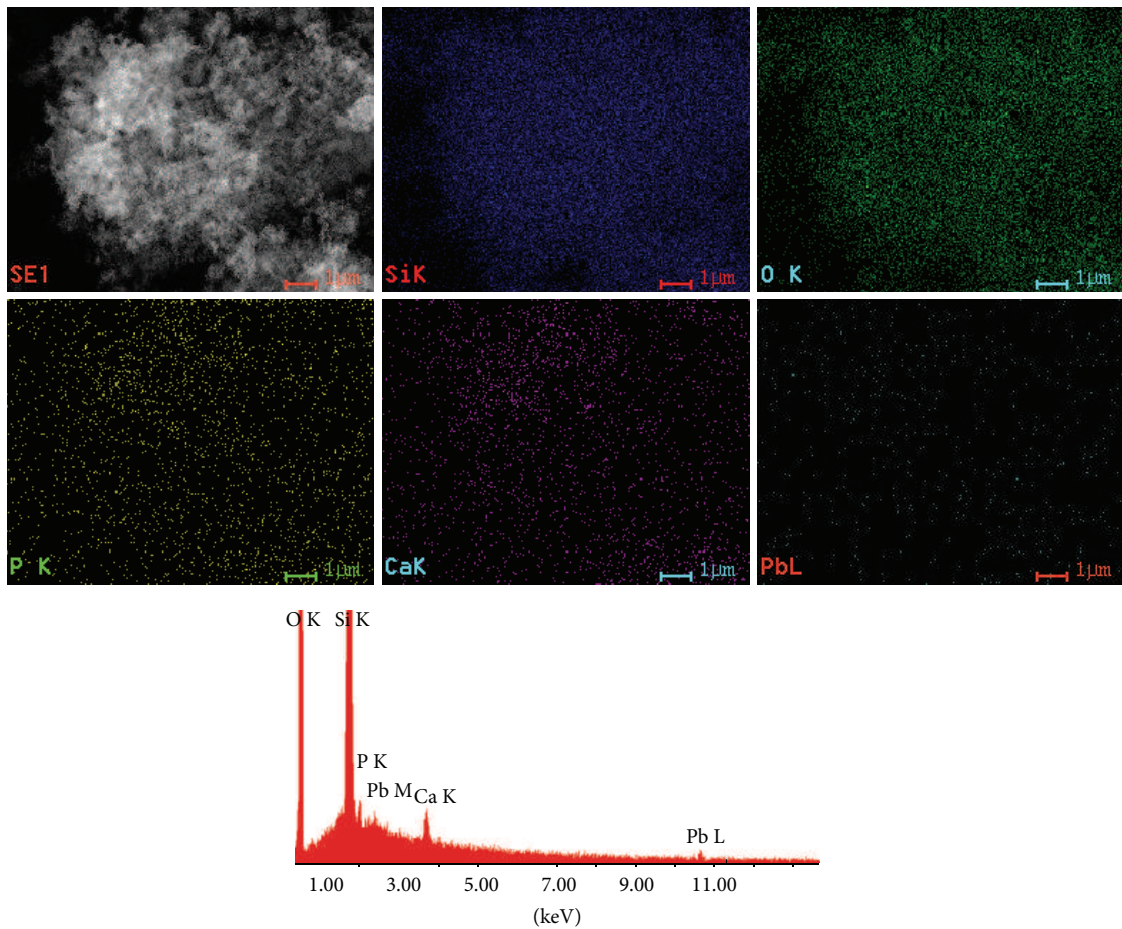


FIGURE 4: EDAX spectrum and element maps of silicium, oxygen, phosphorus, calcium, and lead after the reaction of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane with a solution containing 950 mg of Pb/L at pH 3.

the MTHAp were dependent on the pH value. Distinct differences between the sample morphologies were observed in the SEM micrographs. The presence of  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  crystals was identified by crystal clusters with needle or rod-like shapes. The quantity of  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  crystals is more substantial for the solution with pH 3 consistent with the XRD analysis. These results are in good agreement with preliminary studies [34].

In order to investigate the Pb absorption by the MTHAp samples, the EDAX mapping technique was used. In Figure 4 the EDAX spectrum and elemental mapping of hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane after the reaction with a solution containing 950 mg of Pb/L at pH 3 are presented.

The presence of Si, O, P, Ca, and Pb in the sample after the reaction with a solution containing 950 mg of Pb/L at pH 3 was revealed.

The impact of the lead concentration in the aqueous solution was studied by adsorption experiments performed at 25°C. For this purpose MTHAp concentration in the range of 0.1– 0.9 g·L<sup>-1</sup> at pH 5 was used. The measurements were performed on 500 mL solution (pH 5) with an initial

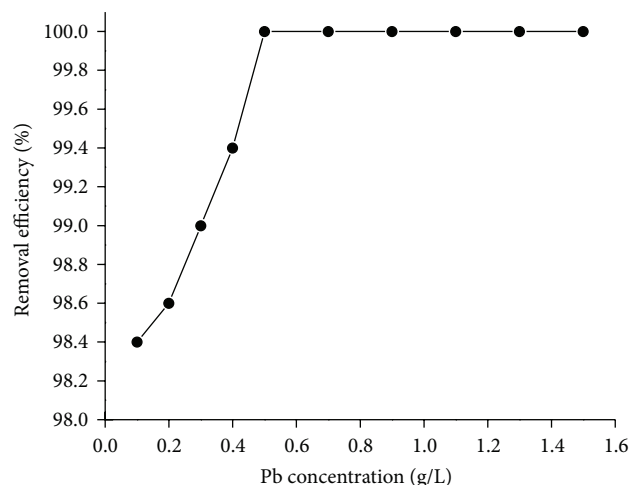


FIGURE 5: Effect of the Pb concentration on the removal of the  $\text{Pb}^{2+}$  ions by MTHAp.

$\text{Pb}^{2+}$  ion concentration of 63 mg·L<sup>-1</sup>. Figure 5 presents the adsorption efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions as a function of the Pb



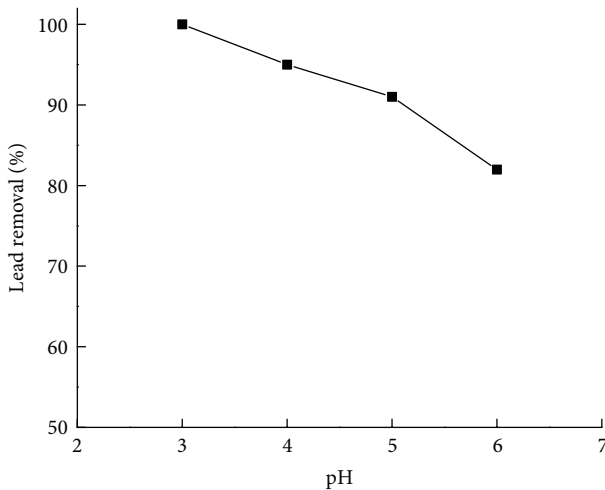


FIGURE 6: Effect of the solution pH on the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by MTHAp.

concentration in the solution. It was noticed that the removal efficiency increased proportionally with the Pb concentration. When a Pb concentration of  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  was used, the removal efficiency reached 98.4%, showing that the adsorbent composite, MTHAp, had a strong affinity to  $\text{Pb}^{2+}$  ions. At Pb concentration from  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the removal efficiency was nearly 100%. In this case, the  $\text{Pb}^{2+}$  ions in the solution were completely removed. For the studies on the effect of the solution pH, the lead concentration of  $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  was chosen.

A solution containing  $563 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was prepared from  $0.9 \text{ g}$  of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $1 \text{ L}$  of distilled water. Figure 6 shows the measured  $\text{Pb}^{2+}$  ions concentration in the solution after the reaction with MTHAp has taken place.

At pH 3, a removal efficiency of 100% was achieved. At pH 6, the removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was 82%. For intermediate pH values, the removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions was 95% and 91% for pH 4 and pH 5, respectively.

As shown before, the influence of pH on the adsorption efficiency of lead is small. These results are in good agreement with the outcome of XRD and SEM analysis.

The theoretical Langmuir isotherm is often used to describe adsorption of a solute from a liquid solution as follows [35, 36]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (3)$$

where  $q_m$  and  $K_L$  are the Langmuir constants, which represent the maximum adsorption capacity for the solid phase loading and the energy constant related to the heat of adsorption, respectively. The two constants from the Langmuir isotherm can be determined by plotting  $(1/q_e)$  versus  $(1/C_e)$ .

The experimental data and the Langmuir theoretical model are shown in Figure 7. The graph of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbed per unit mass of MTHAp,  $q_e$ , against the concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  remaining in the solution,  $C_e$ , is shown. The coefficient of Langmuir isotherm at room temperature is  $R^2 = 0.97305$ .

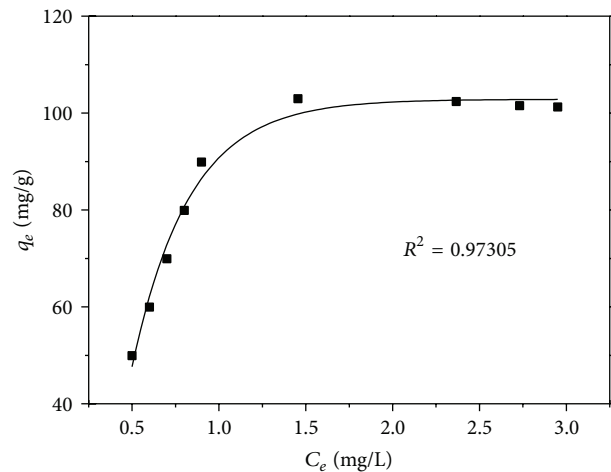


FIGURE 7: Langmuir isotherm obtained using the nonlinear method for the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  onto hydroxyapatite coated with methyltrimethoxysilane.

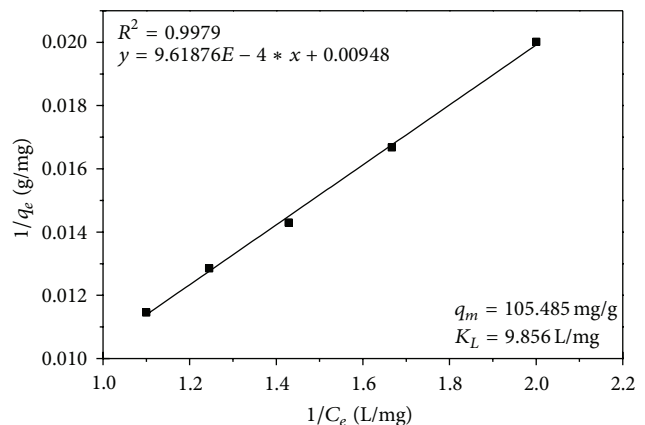


FIGURE 8: Langmuir adsorption isotherm for removal of  $\text{Pb}^{2+}$  by MTHAp.

In agreement with previous studies [37, 38] there was no problem with the transformation of nonlinear isotherm equation to linear form, by using nonlinear method.

Therefore, by plotting  $(1/q_e)$  versus  $(1/C_e)$ , the two constants from the Langmuir isotherm were determined. Figure 8 shows the plots of the Langmuir isotherm model. It can be seen that the isotherm data fits the Langmuir equation with the highest value of the regression coefficients  $R^2 = 0.9979$ . On the other hand, the maximum adsorption capacity for the solid phase ( $q_m$ ) is  $105.485 \text{ mg}(\text{Pb})/\text{g}(\text{MTHAp})$ . The Langmuir constant  $K_L$  was found to be  $9.856 \text{ L}/\text{mg}$ .

Following these results, it can be emphasized that MTHAp can effectively remove  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions. Because the pH of the groundwater and surface waters varies in the range of 5–7, the pH value in the aqueous solution used for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions is an important parameter that must be considered [39]. Along with previous

studies, such as [39], our study suggests that the solid reaction products of aqueous Pb with the apatite are pH-dependent. In order to describe the uptake of different metals from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite [40–43] various processes have been proposed, such as cation exchange, metal complexation on the HAp surface, and apatite dissolution followed by a new metal phase precipitation. Suzuki et al., in their previous study [44], suggested the formation of a more stable lead apatite, such as  $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  via an ion exchange mechanism where  $\text{Pb}^{2+}$  present in the solution replaces  $\text{Ca}^{2+}$  ions from the hydroxyapatite lattice.

According to [45],  $\text{Pb}_{(10-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  crystals with higher content of calcium are unstable. As a consequence, the HAp would be subject to a continuous process of dissolution and precipitation leading to more stable structures with a higher lead content.

After the reaction of lead uptaken by MTHAp, dissolution of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  was involved, followed by the precipitation of solid solution of Pb and Ca as  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ . In agreement with previous studies [3], the formation of the new crystals was identified. Distinct morphologies were observed in the SEM micrographs. Scattered needle- or rod-shaped crystals were observed in the sample obtained from the reaction performed at low pH. Ma et al. [46] reported similar crystals in previous studies. In agreement with former experiments [3, 18, 45, 46], the differences were detected under SEM between the unreacted apatite and those reacted under conditions of low pH.

#### 4. Conclusions

The objective of this study was to synthesize a new porous nanocomposite material based on methyltrimethoxysilane coated hydroxyapatite. Its ability to remove  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions with a variety of initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations and pH values from 3 to 5 was investigated. When MTHAp reacted with the solution containing  $\text{Pb}^{2+}$  ions, the lead ions were completely removed from the solution. The dissolution of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  occurred, forming  $\text{Ca}_{2.5}\text{Pb}_{7.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and  $\text{Pb}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ . The MTHAp composite material exhibited the higher removal efficiency of  $\text{Pb}^{2+}$  ions at low pH. Its removal capacity was the highest at pH 3 and the removal capacity of lead decreased slowly when the pH increased. After 24 h, most of the  $\text{Pb}^{2+}$  ions were eliminated from the aqueous solution at various pH values and for an initial Pb concentration of  $563 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . This research showed that the MTHAp nanocomposite material is a promising adsorbent for  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution at various pH values and could be used as a purifier for wastewaters.

#### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

#### Acknowledgment

The financial support and encouragement were provided by the Ministry of Educations of Romania under the Project IFA-CEA C2-06.

#### References

- [1] W. Liang, L. Zhan, L. Piao, and C. Rüssel, "Lead and copper removal from aqueous solutions by porous glass derived calcium hydroxyapatite," *Materials Science and Engineering B*, vol. 176, no. 13, pp. 1010–1014, 2011.
- [2] L. Dong, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, "Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 3, pp. 827–834, 2010.
- [3] A. Groza, "Review of the processes identified during the polymerization of organic and organosilicon liquid films in atmospheric pressure air corona discharges," *Romanian Reports in Physics*, vol. 64, supplement, pp. 1227–1242, 2012.
- [4] M. Miyake, K. Ishigaki, and T. Suzuki, "Structure refinements of  $\text{Pb}^{2+}$  ion-exchanged apatites by x-ray powder pattern-fitting," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 230–235, 1986.
- [5] J. Garcia-Leston, J. Mendez, E. Pasaro, and B. Laffon, "Genotoxic effects of lead: an updated review," *Environment International*, vol. 36, pp. 623–636, 2010.
- [6] F. M. Johnson, "The genetic effects of environmental lead," *Mutation Research—Reviews in Mutation Research*, vol. 410, no. 2, pp. 123–140, 1998.
- [7] F. Ge, M. Li, H. Ye, and B. Zhao, "Effective removal of heavy metal ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 211–212, pp. 366–372, 2012.
- [8] V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, and A. Delacroix, "Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 105, no. 1–3, pp. 121–142, 2003.
- [9] H. Ozaki, K. Sharma, and W. Saktaywin, "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters," *Desalination*, vol. 144, no. 1–3, pp. 287–294, 2002.
- [10] K. Jainae, K. Sanuwong, J. Nuangjamnong, N. Sukpirom, and F. Unob, "Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio)propylthio)ethanamine," *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, no. 2, pp. 586–593, 2010.
- [11] Y. Feng, J. Gong, G. Zeng et al., "Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 2, pp. 487–494, 2010.
- [12] Q. Peng, Y. Liu, G. Zeng, W. Xu, C. Yang, and J. Zhang, "Biosorption of copper(II) by immobilizing *Saccharomyces cerevisiae* on the surface of chitosan-coated magnetic nanoparticles from aqueous solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1–3, pp. 676–682, 2010.
- [13] S. S. Banerjee and D. Chen, "Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, no. 3, pp. 792–799, 2007.
- [14] M. H. Mashhadizadeh and Z. Karami, "Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples

- using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 1–3, pp. 1023–1029, 2011.
- [15] R. R. Sheba, "Sorption behaviour of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 310, pp. 18–26, 2007.
- [16] A. Krestou, A. Xenidis, and D. Papias, "Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite," *Minerals Engineering*, vol. 17, no. 3, pp. 373–381, 2004.
- [17] S. H. Jang, Y. G. Jeong, B. G. Min, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 159, no. 2–3, pp. 294–299, 2008.
- [18] A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, and T. Ishikawa, "Reaction of calcium hydroxyapatite with  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 299, no. 1–3, pp. 203–208, 2007.
- [19] I. Smiciklas, A. Onjia, S. Raicević, D. Janačković, and M. Mitrić, "Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 876–884, 2008.
- [20] A. Costescu, I. Pasuk, F. Ungureanu et al., "Physico-chemical properties of nano-sized hexagonal hydroxyapatite powder synthesized by sol-gel," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 5, no. 4, pp. 989–1000, 2010.
- [21] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, and H. G. Schmelzer, "Principles of polyurethane chemistry and special applications," in *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, G. Oertel, Ed., pp. 11–31, Hanser, Munich, Germany, 2nd edition, 1994.
- [22] C. S. Ciobanu, S. L. Iconaru, F. Massuyeau, L. V. Constantin, A. Costescu, and D. Predoi, "Synthesis, structure, and luminescent properties of europium-doped hydroxyapatite nanocrystalline powders," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 942801, 9 pages, 2012.
- [23] C. S. Ciobanu, E. Andronescu, A. Stoicu et al., "Influence of annealing treatment of nano-hydroxyapatite bioceramics on the vibrational properties," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 6, no. 2, pp. 609–624, 2011.
- [24] A. Ślósarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiwicz, "FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods," *Journal of Molecular Structure*, vol. 744–747, pp. 657–661, 2005.
- [25] M. Lebon, I. Reiche, F. Fröhlich, J.-. Bahain, and C. Falguères, "Characterization of archaeological burnt bones: Contribution of a new analytical protocol based on derivative FTIR spectroscopy and curve fitting of the  $\nu_1, \nu_3$   $\text{PO}_4$  domain," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 392, no. 7–8, pp. 1479–1488, 2008.
- [26] I. R. Gibson, S. M. Best, and W. Bonfield, "Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 44, pp. 422–428, 1999.
- [27] M. A. Karakassides, D. Gournis, and D. Petridis, "An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites," *Clay Minerals*, vol. 34, no. 3, pp. 429–438, 1999.
- [28] E. Bogyá, R. Barabás, A. Csavdári, V. Dejeu, and I. Báldea, "Hydroxyapatite modified with silica used for sorption of copper(II)," *Chemical Papers*, vol. 63, no. 5, pp. 568–573, 2009.
- [29] A. Groza, A. Surmeian, M. Ganciu, R. Medianu, and I. I. Popescu, "SiO<sub>2</sub>-Like thin films generation in corona discharges in air at atmospheric pressure: an IR spectroscopy and atomic force microscopy investigations," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2159–2164, 2005.
- [30] A. Groza, A. Surmeian, M. Ganciu, and I. I. Popescu, "Infrared spectral investigation of organosilicon compounds under corona charge injection in air at atmospheric pressure," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 2545–2548, 2005.
- [31] R. S. Zhai, A. Das, C. K. Hsu et al., "Polymeric fullerene oxide films produced by decomposition of hexanitro[60]fullerene," *Carbon*, vol. 42, no. 2, pp. 395–403, 2004.
- [32] S. K. Lower, P. A. Maurice, and S. J. Traina, "Simultaneous dissolution of hydroxylapatite and precipitation of hydroxy-yppromorphite: Direct evidence of homogeneous nucleation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, no. 10, pp. 1773–1780, 1998.
- [33] C. Y. Kim, H. J. Kim, and J. S. Nam, "Removal of lead ions from solution by phosphosilicate glass," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, no. 1–2, pp. 173–178, 2008.
- [34] F. Zhang, Z. Zhao, R. Tan, W. Xu, G. Jiang, and W. Song, "Efficient and selective immobilization of  $\text{Pb}^{2+}$  in highly acidic wastewater using strontium hydroxyapatite nanorods," *Chemical Engineering Journal*, vol. 203, pp. 110–114, 2012.
- [35] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *The Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [36] Y. S. Ho, C. T. Huang, and H. W. Huang, "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern," *Process Biochemistry*, vol. 37, no. 12, pp. 1421–1430, 2002.
- [37] Y. S. Ho, "Selection of optimum sorption isotherm," *Carbon*, vol. 42, no. 10, pp. 2115–2116, 2004.
- [38] J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, and Y. Ho, "Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 19, no. 11A, pp. 2651–2656, 2010.
- [39] S. H. Jang, B. G. Min, Y. G. Jeong, W. S. Lyoo, and S. C. Lee, "Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1285–1292, 2008.
- [40] Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan, and J. A. Ryan, "In situ lead immobilization by apatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 27, no. 9, pp. 1803–1810, 1993.
- [41] A. G. Leyva, J. Marrero, P. Smichowski, and D. Cicerone, "Sorption of antimony onto hydroxyapatite," *Environmental Science and Technology*, vol. 35, no. 18, pp. 3669–3675, 2001.
- [42] T. Suzuki, T. Hatsushika, and Y. Hayakawa, "Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 77, no. 5, pp. 1059–1062, 1981.
- [43] Y. Suzuki and Y. Takeuchi, "Uptake of a few divalent heavy metal ionic species by a fixed bed of hydroxyapatite particles," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 27, no. 5, pp. 571–576, 1994.
- [44] T. Suzuki, K. Ishigaki, and M. Miyake, "Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers—part 3—Exchange characteristics of lead ions ( $\text{Pb}^{2+}$ )," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 80, no. 11, pp. 3157–3165, 1984.

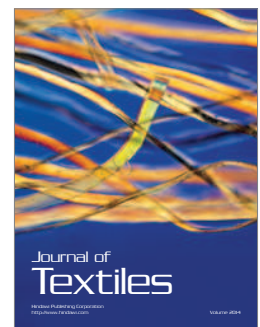
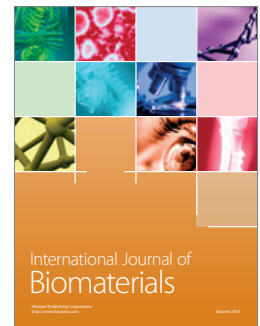
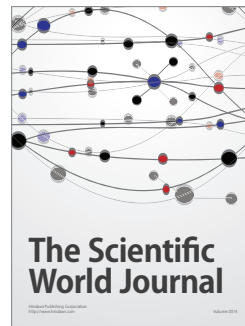
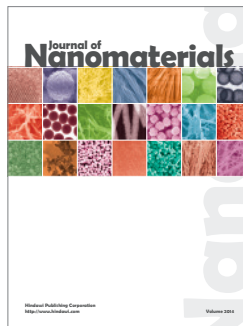
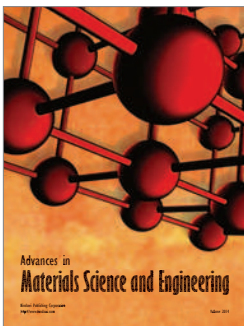
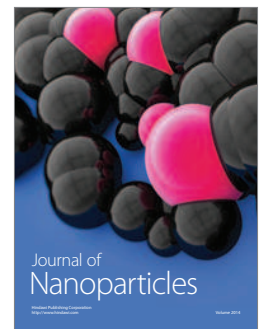
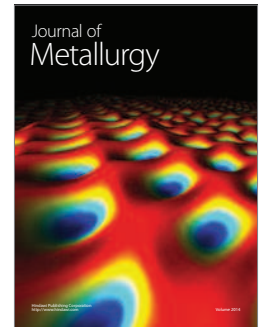
- [45] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, and M. Saladini, "Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite," *Waste Management*, vol. 22, pp. 853–857, 2002.
- [46] Q. Y. Ma, T. J. Logan, and S. J. Traina, "Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 1118–1126, 1995.





**Hindawi**

Submit your manuscripts at  
<http://www.hindawi.com>





## SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF DEXTRAN COATED HYDROXYAPATITE FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

Adrian COSTESCU<sup>1</sup>, Ecaterina ANDRONESCU<sup>2</sup>, Bogdan Ștefan VASILE<sup>3</sup>, Roxana TRUȘCĂ<sup>4</sup>, Philippe LE COUSTOMER<sup>5</sup>, Emil Ștefan BARNA<sup>6</sup>, Simona Liliana ICONARU<sup>7</sup>, Mikael MOTELICA-HEINO<sup>8</sup>, Carmen Steluța CIOBANU<sup>9\*</sup>

*The aim of this study is to prepare a novel compound based on dextran coated hydroxyapatite (DHAp) nanoparticles as adsorption material for lead removal in aqueous solutions. Removal experiments of Pb<sup>2+</sup> ions were carried out in aqueous solutions with controlled Pb<sup>2+</sup> content at pH ~ 6. The structure and the composition of the dextran coated hydroxyapatite composite were determined by X-ray diffraction measurements, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The diffraction patterns show that HAp nanoparticles were successfully coated with dextran without any structural changes. HAp coated with dextran composite is transformed into DHAp\_Pb via the adsorption of Pb<sup>2+</sup> ions followed by the cation exchange reaction.*

**Keywords:** dextran, hydroxyapatite, nanoparticles, co-precipitation

### 1. Introduction

Heavy metal pollutants such as lead, cadmium, mercury, copper or zinc have attracted much attention due to their harmful effects on the environment. For instance, lead is widely used in many industrial applications such as ammunition

---

<sup>1</sup> PhD student, Eng., University of Bordeaux, France, University of Bucharest, Faculty of Physics, Magurele, Romania, e-mail: adrian.costescu@gmail.com

<sup>2</sup> Prof., Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, e-mail: ecaterina.andronescu@upb.ro

<sup>3</sup> PhD Eng, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, e-mail: vasile\_bogdan\_stefan@yahoo.com

<sup>4</sup> PhD Eng, S.C. METAV R&D S.A., Bucharest, Romania, e-mail: truscaroxana@yahoo.com

<sup>5</sup> Prof., University of Bordeaux, France, e-mail: plc@lnet.fr

<sup>6</sup> Prof., Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, e-mail: barna\_emil@yahoo.com

<sup>7</sup> Assistant Researcher, Faculty of Physics, University of Bucharest, National Institute of Materials Physics, Bucuresti-Magurele, Romania, Institute for Earth Sciences, CNRS-University of Orléans, France, e-mail: simonaiconaru@gmail.com

<sup>8</sup> Prof., Institute for Earth Sciences, CNRS-University of Orléans, France, e-mail: mikael.motelica@univ-orleans.fr

<sup>9</sup> Assistant Researcher, National Institute of Materials Physics, Bucuresti-Magurele, Romania, e-mail: ciobanucs@gmail.com

and automotive industry, building materials and paints. Its toxicity could damage human reproductive and nervous systems [1].

Many decontamination methods of heavy metals from wastewaters have been investigated in the past few years. Nanomaterials showed a great interest in a wide range of fields due to their high surface area, sorption and ability to disperse in aqueous solutions. Among other adsorbents such as silica, zeolite, chitosan, activated alumina, activated carbon, many apatite based materials (biological or synthetic) such as hydroxyapatite (HAp), were used as potential sorbents for neutralizing numerous heavy metals in soil and water [1-4]. It has been shown that calcium hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), which is the main inorganic component of vertebrates bones and teeth, besides its biomedical applications, proved to be an excellent candidate for removing many heavy metals ions such as *Pb*, *Cd*, *Zi*, *Ni*, *Co* and *U* from aqueous solutions due to its remarkable biocompatibility, lack of toxicity, biodegradability, moderate stability and adsorption properties [5-8].

In order to improve the properties (specific surface area, porosity, etc.) of the HAp nanopowders, often a polymer coating is used [9-12]. The purpose of this study is to prepare a novel compound based on dextran coated hydroxyapatite (DHAp) nanoparticles as a sorption material for lead removal in aqueous solutions. The prepared dextran coated hydroxyapatite (DHAp) nanoparticles were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials section

All the reagents for synthesis including ammonium dihydrogen phosphate  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  (Alfa Aesar) and calcium nitrate  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Alpha Aesar) were purchased without further purification. Dextran,  $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{OH}$ , (MW ~ 40,000) was purchased from Merck. Dextran coated hydroxyapatite nanoparticles were obtained by setting the Ca/P ratio at 1.67. De-ionized water was used in the synthesis of nanoparticles, and for rinsing of clusters. Lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  and HCl solution of extra pure grade were used for adjusting the initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration and pH value in aqueous solutions, respectively.

### 2.2. Synthesis of dextran coated hydroxyapatite nanoparticles

Nanocrystalline hydroxyapatite coated with dextran was performed by setting the atomic ratio of Ca/P as 1.67. The  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in deionised water to obtain 250 ml solution. On the other hand, the  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  was dissolved in deionised water to make 250 ml solution. The 250 ml  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution was dropped into dextran (10 g dextran in 100 ml of water) at room temperature. The  $[\text{Ca}^+ \text{dextran}]$  solution was put into a Berzelius and stirred for 30 minutes. The pH of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solution was adjusted to 10

with  $\text{NH}_3$  and stirred continuously for 30 minutes. The  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  solution was added drop by drop into the  $[\text{Ca}^+ \text{ dextran}]$  solution and stirred for 2h and the pH was constantly adjusted and kept at 10 during the reaction. After the reaction, the deposited mixtures were washed several times with deionised water. The resulting material (DHAp) was dried at room temperature for 96 h.

### 2.3. Removal experiment of $\text{Pb}^{2+}$ ion in aqueous solution

Removal experiments of  $\text{Pb}^{2+}$  ions were carried out in aqueous solutions (500 ml) with controlled  $\text{Pb}^{2+}$  concentrations in 5g of hydroxyapatite and pH value of 6 in accord with Suk Hyun Jang et al. [13]. The initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentrations in aqueous solutions were 100 mg/l by dissolving lead nitrate  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  in deionized water. The pH value of aqueous solutions with a controlled initial  $\text{Pb}^{2+}$  ion concentration was adjusted to 6 by adding 0.1M HCl standard solution in deionized water. Furthermore, batch studies were performed to analyze the pH effect on the capacity of DHAp-NPs to remove lead ions from aqueous solutions. In order to achieve this, batch experiments similar to those performed at pH 6 were conducted for the value of pH equal to 3.

### 2.4. Characterization

The X-ray diffraction measurements for DHAp samples were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer, with nickel filtered  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) radiation. The diffraction patterns were collected in the  $2\theta$  range  $20^\circ - 60^\circ$ , with a step of  $0.02^\circ$  and 34 s measuring time per step. TEM studies were conducted using a FEI Tecnai 12 equipped with a low-dose digital camera from Gatan. The samples used for TEM imaging investigations were obtained from DHAp nanoparticle suspensions by adding a droplet on a carbon-coated 200-mesh copper grid. Scanning electron microscopy (SEM) study was performed on a HITACHI S2600N-type microscope equipped with an energy dispersive X-ray attachment (EDAX/2001 device). The functional groups present in the prepared powder were identified by FTIR (Spectrum BX Spectrometer). For this 1% of the powder was mixed and ground with 99% KBr. Tablets of 10 mm diameter for FTIR measurements were prepared by pressing the powder mixture at a load of 5 tons for 2 min and the spectrum was taken in the range of  $400$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$  with resolution 4 and 128 scans.

The aqueous solutions used in the  $\text{Pb}^{2+}$  removal experiments were analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) using a Hitachi Z-8100 spectrophotometer. Flame spectrometer was used to measure  $\text{Pb}^{2+}$  concentrations ranging from 0 to 19.98 mg/l. From measuring the pollutant concentration in solution before and after interaction with our samples, the amount of pollutant was quantified [14]. Due to the narrow range (0-19.98 mg/l) of the atomic absorption spectrophotometer the quantification of the pollutant amount in aqueous solution was obtained from the measurement performed on the diluted

solution recovered after the batch experiments. All samples and control tubes were tested in triplicate for statistical purposes.

### 3. Results and discussions

Fig. 1 presents the X-ray diffraction patterns of dextran coated hydroxyapatite powder before (DHAp) and after removal experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  at pH6 (DHAp\_Pb).

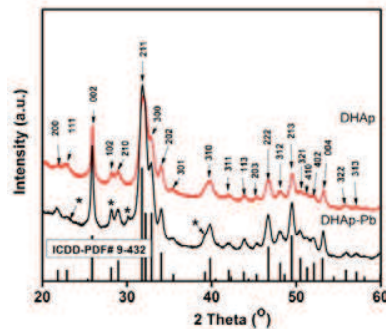


Fig. 1. XRD patterns of hydroxyapatite coated with dextran before (DHAp) and after removal experiment of  $\text{Pb}^{2+}$  at pH6 (DHAp\_Pb). The asterisk indicates the reflection peaks from DHAp\_Pb.

All the diffraction peaks of DHAp powders are assigned to the standard characteristic peaks of hexagonal hydroxyapatite, indicating that the phase of the samples was of pure HAp [15]. The diffraction patterns support the facts that HAp nanoparticles were successfully coated with dextran without any structural changes. HAp coated with dextran composite is transformed into DHAp\_Pb via the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions followed by the cation exchange reaction [13]. The diffraction patterns of the samples obtained after  $\text{Pb}^{2+}$  removal experiments (DHAp\_Pb sample) revealed a mixture of HAp and  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  [16].

Fig. 2 displays the TEM image of the hydroxyapatite coated with dextran sample, exhibiting an uniform rod-like morphology.

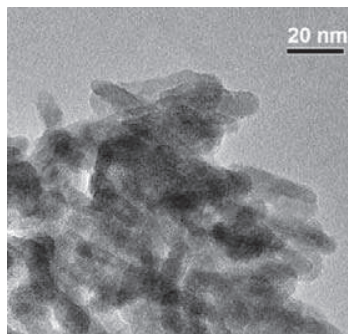


Fig. 2. Bright Field TEM image of DHAp composite

On the other hand, the particles exhibit nanometric size, as observed on the Bright Field micrograph.

In Fig. 3 is shown the SEM micrograph of HAp prepared by the precipitation method. We can clearly see that DHAp particles have a small long morphology. The mean size of DHAp particles is about 50 nm. The DHAp particles formed agglomerates due to flocculation.

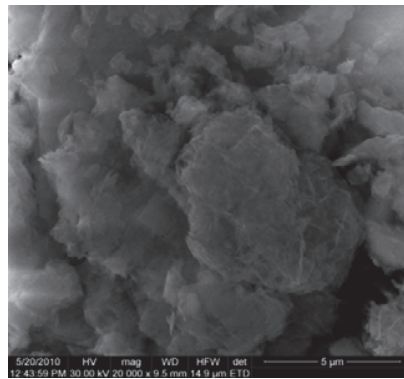


Fig. 3. SEM image of hydroxyapatite coated with dextran composite prepared by precipitated method.

Fig. 4 displays the EDAX spectrum of dextran coated hydroxyapatite powder which confirmed the presence of calcium (Ca), phosphorus (P), and oxygen (O) in the samples.

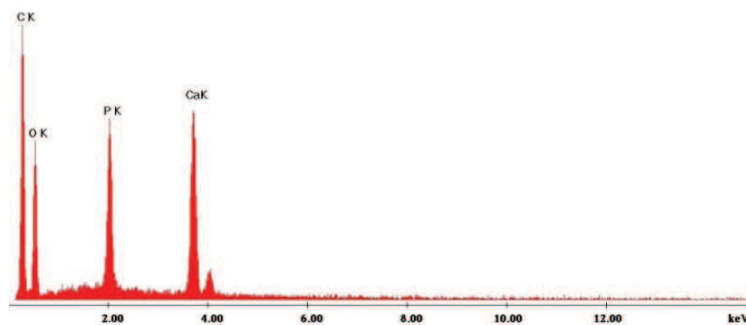


Fig. 4. EDAX spectrum of DHAp

The element mapping (Fig. 5) confirms that Pb was incorporated into the matrix of hydroxyapatite.

Fig. 5 presents the results of the O, Ca, P and Pb distribution. We have also observed that the powder surface was homogenous.



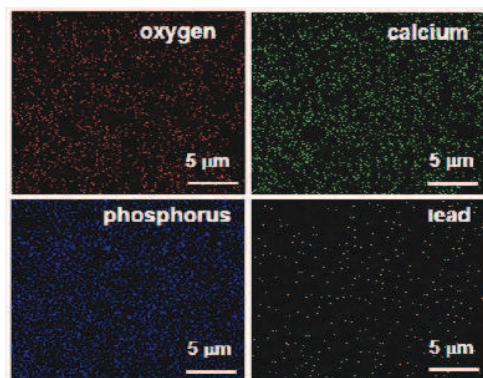


Fig. 5. The element mapping of DHAp\_Pb.

The FTIR spectrum displayed in Fig. 6 confirms the formation of hydroxyapatite phase in the synthesized DHAp nanocomposite. The data clearly reveals the presence of various vibrational modes corresponding to phosphate and hydroxyl groups. For all the samples, the presence of strong OH vibration peak could be noticed. The peak observed at  $634\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the characteristic stretching and vibrational modes of structural OH groups [17]. The band at  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the adsorbed  $\text{H}_2\text{O}$  [18]. The broad bands in the regions  $1580\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  and  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  correspond to H-O-H bands of water lattice [19-22]. Bands characteristics of  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedral apatite's structure are clearly observed at  $563\text{ cm}^{-1}$ ,  $603\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$ , and  $1095\text{--}1033\text{ cm}^{-1}$  [23-26]. The peaks at  $563\text{ cm}^{-1}$  and  $603\text{ cm}^{-1}$  belong to  $\text{PO}_4$  ( $\nu_4$ ). The peak at  $960\text{ cm}^{-1}$  is attributed to  $\text{PO}_4$  ( $\nu_1$ ) and the peaks at  $1095\text{--}1033\text{ cm}^{-1}$ , to  $\text{PO}_4$  ( $\nu_3$ ). For the prepared DHAp nanocomposites, one can observe the band at  $1434\text{ cm}^{-1}$  that may occur due to C-OH deformation vibration with contributions of O-C-O symmetric stretching vibration of carboxylate group [27].

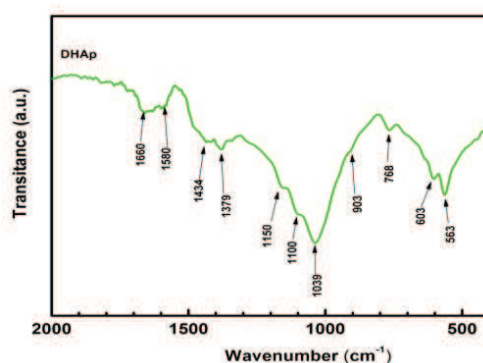


Fig. 6. Infrared spectra of dextran coated hydroxyapatite (DHAp).

The stronger peaks appear at 1150-900  $\text{cm}^{-1}$  mainly attributed to the stretching vibration of C-O-C [28-29] and  $\nu(\text{C-O})$  vibrations [30] are hidden by the overlapping with the vibration bands characteristic to  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\nu_1$ ) and  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\nu_3$ ). The peak at 1379  $\text{cm}^{-1}$  in the IR spectrum of DHAp is attributed to the stretching vibration  $\delta$  H-C-OH [31]. On the other hand, a  $\text{CO}_3^{2-}$  band occurred in the spectra at 1452-1400  $\text{cm}^{-1}$  [24]. The results for the adsorption capacity of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solutions at different pH values (pH 3 and pH 6) quantified by the atomic absorption spectrophotometer are presented in table 1. The adsorption capacity ( $q_t$ ), which represents the metal amount retained on the unit mass of the sorbent at a time  $t$ , was calculated using the following equation:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \text{ (mg metal ion / g DHAp),}$$

and the percentage of the  $\text{Pb}^{2+}$  ions removed from the solution at equilibrium was calculated according to :

$$\text{Removal (\%)} = 100 \times \frac{C_i - C_e}{C_i}$$

where  $C_i$  and  $C_f$  are the metal concentration (initial and final) in the aqueous solution (mg/L),  $C_e$  is the concentration of the solution at equilibrium (mg/L),  $V$  represents the volume of the aqueous solution (L), and  $m$  represents the amount of DHAp nanopowders used in the experiments (g).

Table 1

The  $\text{Pb}^{2+}$  ions adsorption from aqueous solution at different pH values after 24 h of exposure

	Pb <sup>2+</sup> adsorbed (mg/L)	Pb <sup>2+</sup> + adsorbed (mg/L)
pH 3	14.226	15.27
	15.563	
	16.023	
pH 6	4.365	5.506
	6.258	
	5.895	

The data quantified revealed that the pH of the aqueous solution has a great influence on the capacity of DHAp-NPs to remove lead ions. As it can be seen in Table 1, the amount of adsorbed lead by DHAp nanopowders increased from 5% to 15% when pH of DHAp solution decreased to pH 3. The values of the adsorption capacity of DHAp nanopowders regarding  $\text{Pb}^{2+}$  ions as well as the percentage of the  $\text{Pb}^{2+}$  ions removed from the aqueous solutions are presented in Fig. 7.

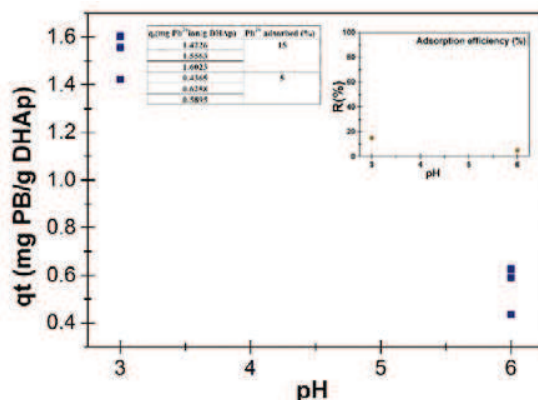


Fig 7. The adsorption capacity (qt) of the DHAp nanopowders and the Pb<sup>2+</sup> adsorption efficiency (R) of the DHAp nanopowders at pH 3 and pH 6.

#### 4. Conclusions

In this study aqueous co-precipitation synthesis was used for the preparation of calcium hydroxyapatite coated with dextran. It was observed that the typical XRD pattern of DHAp powder perfectly covers the peaks for HAp. The diffraction patterns support the fact that HAp powder was successfully incorporated into dextran without any structural changes. The TEM investigations revealed nanometric particles with uniform distribution and rod-like morphology.

The AAS results demonstrate that the dextran coated hydroxyapatite nanocomposite can be used as an adsorbent for removing Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions. In addition, it has been found that the pH of the solution has a great influence on the capacity of adsorption. These results show that the composite materials based on hydroxyapatite may have interesting applications in water purification.

#### Acknowledgments

The financial and encouragement support provided by the Ministry of Educations of Romania under the project IFA-CEA C2-06.

#### REFERENCES

- [1]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for Lead", Atlanta, GA, 2007
- [2]. *N.Gupta, A.K.Kushwaha, M.C.Chattopadhyaya*, "Adsorptive removal of Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **vol. 43**, no. 1, 2012, pp. 125-131
- [3]. *M.A.A.Zaini, Y.Amano, M.Machida*, "Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber", Journal of Hazardous Materials, **vol. 180**, no. 1-3,

- Aug. 2010, pp. 552–560
- [4]. *J.Jeanjean, J.Rouchaud, L.Tran, M.Fedoroff*, “Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **vol. 201**, no. 6, 1995, pp. 529–539
- [5]. *I.Smiciklas, A.Onjia, S.Raicevic, kovic Janac, M.Mitric*, “Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite”, *Journal of Hazardous Materials*, **vol. 152**, no.2, Apr. 2008, pp. 876–884
- [6]. *S.Bailliez, A.Nzihou, E.Beche, G.Flamant*, “Removal of Lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent”, *Process Safety and Environmental Protection*, **vol. 82**, no. 2, 2004, pp. 175–180
- [7]. *I.Smiciklas, S.Dimovic, I.Plecas, M.Mitric*, “Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite”, *Water Research*, **vol. 40**, no. 12, Jul. 2006, pp. 2267–2274
- [8]. *R.Zhu, R.Yu, J.Yao, D.Mao, C.Xing, D.Wang*, “Removal of  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite”, *Catalysis Today*, **vol. 139**, 2008, pp. 94–99
- [9]. *J.Jovanovic, B.Adnadjevic, M.Kicanovic, D.Uskokovic*, “The influence of hydroxyapatite modification on the cross-linking of polydimethylsiloxane/HAp composites”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **vol. 39**, 2004, pp. 181–186
- [10]. *A.Groza, A.Surmeian, C.Diplasu, M.Ganciu, P.Chapon, I.I.Popescu*, “Substrate oxide distribution in polydimethylsiloxane polymers generated in negative and positive corona discharges”, *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*, **vol. 12**, no. 11, 2010, pp. 2311–2314
- [11]. *A.Groza, A.Surmeian, C.Diplasu, C.Luculescu, P.Chapon, A.Tempez, M.Ganciu*, “Physico-chemical processes occurring during polymerization of liquid polydimethylsiloxane films on metal substrates under atmospheric pressure air corona discharges”, *Surface & Coatings Technology*, **vol. 212**, Nov. 2012, pp. 145–151
- [12]. *A.Groza*, “Review of the processes identified during the polymerization of organic and organosilicon liquid films in atmospheric pressure air corona discharges”, *Romanian Reports in Physics*, **vol. 64**, Supplement, 2012, pp. 1227–1242
- [13]. *Suk Hyun Jang, Young Gyu Jeong, Byung Gil Min, Won Seok Lyoo, Sang Cheol Lee*, “Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide”, *Journal of Hazardous Materials*, **vol. 159**, no. 2-3, Nov. 2008, pp. 294–299
- [14]. *Lijing Dong, Zhiliang Zhua, Yanling Qiub, Jianfu Zhao*, “Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent”, *Chemical Engineering Journal*, **vol. 165**, no.3, Dec. 2010, pp. 827–834
- [15]. *C.S.Ciobanu, E.Andronescu, D.Predoi*, “Bet and XRD Studies on The Hydroxyapatite and Europium Doped Hydroxyapatite”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **vol. 6**, no. 3, 2011, pp. 1239-1244
- [16]. *F. Zhang, Z. Zhao, R. Tan, W. Xu, G. Jiang, W. Song*, “Efficient and selective immobilization of  $\text{Pb}^{2+}$  in highly acidic wastewater using strontium hydroxyapatite nanorods”, *Chemical Engineering Journal*, **vol. 203**, 2012, pp. 110–114.
- [17]. *C.S.Ciobanu, E.Andronescu, A.Stoicu, O.Florea, P.Le Coustumer, S.Galaup, A.Djouadi, J.Y Mevellec, I.Musa, F.Massuyeau, A.M.Prodan, K.Lafdi, R.Trusca, I.Pasuk, D.Predoi*, “Influence of annealing treatment of nano-hydroxyapatite bioceramics on the vibrational properties”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **vol. 6**, no. 2, 2011, pp. 609-624
- [18]. *C.S.Ciobanu, E.Andronescu, B.S.Vasile, C.M.Valsangiacom, R.V.Ghita, D.Predoi*, “Looking for new synthesis of hydroxyapatite doped with europium”, *Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications*, 4(10), 2010, pp. 1515-1519
- [19]. *C.S.Ciobanu, S.L.Iconaru, P.Le Coustumer, L.V.Constantin, D.Predoi*, “Antibacterial activity of silver-doped hydroxyapatite nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria”, *Nanoscale Research Letters*, **vol. 7**, no. 1,324, 2012

- 
- [20]. *S.M.Barinow, J.V.Rau, S.Nunziante Cesaro, J.Đurišin, I.V.Fadeeva, D.Ferro, L.Medvecky, G.Trionfetti*, “Carbonate release from carbonated hydroxyapatite in the wide temperature range”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **vol. 17**, no.7, 2006, pp. 597–604
- [21]. *D.Predoi, R.A.Vatasescu-Balcan, I.Pasuk, R.Trusca, M.Costache*, “Calcium phosphate ceramics for biomedical applications”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **vol. 10**, no. 8, Aug. 2008, pp. 2151-2155
- [22]. *D.Predoi, M.Barsan, E.Andronescu, R.A.Vatasescu-Balcan, M.Costache*, “Hydroxyapatite-iron oxide bioceramic prepared using nano-size powders”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **vol. 9**, no. 11, 2007, pp. 3609-3613
- [23]. *C.S.Ciobanu, F.Massuyeau, L.V.Constantin, D.Predoi*, “Structural and physical properties of antibacterial Ag doped nano- hydroxyapatite synthesized at 100 degrees C”, *Nanoscale Research Letters*, **vol. 6**:613, 2011
- [24]. *C.S.Ciobanu, S.L.Iconaru, F.Massuyeau, L.V.Constantin, A.Costescu, D.Predoi*, “Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Europium-Doped Hydroxyapatite Nanocrystalline Powders”, *Journal of Nanomaterials*, 2012
- [25]. *M.Birsan, D.Predoi, C.Birsan, C.E.Secu, E.Andronescu*, “Characterisation of magnetic iron oxide in hydroxyapatite“, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **vol. 9**, no. 6, Jun. 2007, pp. 1829-1832
- [26]. *C.Birsan, D.Predoi, E.Andronescu*, “IR and thermal studies of iron oxide nanoparticles in a bioceramic matrix”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **vol. 9**, no. 6, 2007, pp. 1821-1824
- [27]. *R.M.Silverstein, G.Clayton Bassier, T.C.Morrill*, “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, New York: Wiley, 1991
- [28]. *K.Lammers, G.Ar buckle-keil, J.Dighton*, “FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning”, *Soil Biology and Biochemistry*, **vol. 41**, no. 2, Feb. 2009, pp. 340-347
- [29]. *C.S.Ciobanu, S.L.Iconaru, E.Gyorgy, M.Radu, M.Costache, A.Dinischiotu, P.Le Coustumer, K.Lafdi, Daniela Predoi*, “Biomedical properties and preparation of iron oxide-dextran nanostructures by MAPLE technique”, *Chemistry Central Journal*, **vol. 6**, no. 17, 2012
- [30]. *D.Predoi, C.S.Ciobanu, M.Radu, M.Costache, A.Dinischiotu, C.Popescu, E.Axente, I.N.Mihailescu, E.Gyorgy*, “Hybrid dextran-iron oxide thin films deposited by laser techniques for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering*, C32, 2012, pp. 296–302
- [31]. *D.Predoi*, “A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **vol. 2**, no. 1, 2007, pp. 169-173



## Novel magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal

Simona Liliana Iconaru<sup>a</sup>, Régis Guégan<sup>b</sup>, Cristina Liana Popa<sup>a</sup>, Mikael Motelica-Heino<sup>b</sup>, Carmen Steluta Ciobanu<sup>a</sup>, Daniela Predoi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>National Institute of Materials Physics, Bucuresti-Magurel, Romania

<sup>b</sup>ISTO UMR 7327 CNRS Université d'Orléans, France

### Abstract

The aim of this study was to develop novel synthetic magnetite nanoparticles (nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) with preferential reactivity for trace elements (TE) for possible environmental applications as adsorbents. The synthetic magnetite materials obtained through the co-precipitation of both Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> ions (Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup> = 0.5) were characterized by a set of complementary techniques such as X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, and BET adsorption method. The resulting nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> displayed a wide specific surface area (100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) with particles reaching a size of about 10 nm, smaller than those of the well-crystallized commercial ones (cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) estimated at 80 nm while showing a BET surface area of 6.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The adsorption properties of the synthetic nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite nanoparticles were characterized and compared to commercial analogues with the adsorption of both arsenic and copper. The equilibrium adsorption isotherms were properly fitted with Langmuir and Freundlich equation models and suggested that the novel iron oxides nanoparticles displayed a definitive potential for removal and/or immobilization of TE from contaminated waters and/or soils.

**Keywords:** Arsenic, Copper, Magnetite, nanoparticles, Adsorption

## 1. Introduction

Water is vital for all known forms of life and a valuable resource to human civilization. Providing clean and affordable water to meet human needs is a major challenge of the 21st century. Unfortunately, rapid technological and industrial development in recent decades has led to a number of environmental problems, particularly with regard to the pollution of water resources. In this context, trace elements (TE) are one of the major classes of pollutants responsible for imbalances in aquatic ecosystems. Generally, TE present in wastewaters, soils and even tap waters originate from industrial and municipal wastes as well as excessive utilization of pesticides and herbicides (Zhu et al., 2015). Frequent exposures of TE at high concentration have been recognized to lead to various health problems such as diarrhea, hemolysis, perturbation of the central nervous system (Cho et al., 2012; Dalida et al., 2011) but also cancer, skin diseases, hyperkeratosis, etc. (Cho et al., 2012; Tuna et al., 2013; Yang et al., 2015) for Cu and As respectively. Thus, health authorities such as the United States Environmental Protection Agency (EPA) set the maximum levels for copper and arsenic in drinking waters to be 1.3 and 0.01 mg L<sup>-1</sup> (He and Charlet, 2013).

Adsorption is the most appropriate easy way to remove both inorganic such as TE and organic micro-pollutants. The selected adsorbents must show a large specific surface area and excellent affinity to micro-pollutants. Among natural materials, activated carbon, clay minerals and their organoclay derivatives, zeolites, iron oxides are commonly used for the treatment of water (Boneto et al., 2015; Guégan et al., 2015; Thiebault et al., 2015). Activated carbon exhibits

excellent adsorption properties for many inorganic and organic products; nevertheless its use is rather limited due to its expensive costs.

Recently, adsorbents with magnetic properties have attracted much attention from researchers due to a significant effect in accelerating separation and improving the efficiency of water treatment (Sivashankar et al., 2014). In general, the results have shown that it is possible to produce promising adsorbents in this field creating new options for the adsorption of both TE and organic pollutants. In this context, in the last decade the adsorption capacity of As and Cu by iron oxide based materials (hematite, goethite, limonite, siderite and magnetite) has been widely investigated (Lunge et al., 2014; Mayo et al., 2007; Savage and Diallo, 2005; Wang et al., 2011; Wiatrowski et al., 2009). Moreover, the most promising results on the adsorption capacity of As and Cu from aqueous solutions have been obtained for magnetic iron oxide nanoparticles.

For this purpose, novel synthetic magnetic nanoparticles ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) have been developed based on a co-precipitation method at room temperature in controlled Ar atmosphere and their adsorption properties for As and Cu were studied and compared to those of a commercial analogous material ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Ferrous chloride tetrahydrate ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ferric chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Commercial magnetite ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) was purchased from Sigma Aldrich (637106). Arsenic standard solution (1000 mg/L ( $\text{As}^{3+}$ )) and Copper standard solution used in the batch

experiments (1000 mg/L-(Cu<sup>2+</sup>)) were purchased from CHEM-LAB. Deionized water was used in the synthesis of the samples and for the preparation of arsenic and copper containing solutions.

## 2.2. Magnetite adsorbents

Commercial magnetite (cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) used in the experiments was purchased from Sigma Aldrich (637106- 97% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). The structural information (XRD) for cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powders provided by Sigma Aldrich classified the sample as magnetite with a cubic structure of the Fd3m (227) space group, in good agreement with the JCPDS card number 19-629.

Synthesized magnetite (nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was prepared in a controlled atmosphere (Ar) by a co-precipitation method. In order to obtain magnetite at a nanometric scale, ferrous chloride tetrahydrate (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) dissolved in 2 M HCl was mixed with ferric chloride hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) at room temperature (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=0.5) (Massart, 1982; Massart, 1979; Predoi, 2007). The solution mixture was added drop by drop into a NaOH 5M solution under vigorous stirring for about 1 h. With the use a magnet, the formed black precipitate was isolated by decantation, then separated by a centrifugation process (1000 rpm) and washed with deionised water. The final material was dried at 40 °C for 24 h in an oven.

## 2.3. Characterization methods

The X-Ray Diffraction patterns of cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> samples were recorded with a Bruker D8 Advance diffractometer, with a high efficiency one-dimensional detector (Lynx Eye type) operated in integration mode, using a nickel filtered Cu K<sub>α</sub> (λ=1.5418 Å) radiation. The diffraction patterns were collected with a step of 0.02° and a 34 s measuring time per step in the 2θ range 20°-70°. The morphology of the samples was obtained by scanning electron microscopy, using a Quanta Inspect F50 microscope with a field emission gun (FEG). Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was used in

order to establish the functional groups present in the prepared powders. The spectra were recorded with a SP 100 Perkin Elmer spectrophotometer in transmission mode. Each spectrum was acquired in the 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  spectral range using a Diamond/KRS-5 crystal cell with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . For the Raman spectra acquisition, a Renishaw InVia dispersive Raman spectrometer equipped with a Leica DM microscope and a 514 nm (gas-type) Spectra Physics Ar ion laser (20 mW) was used. The samples were analyzed using 1800 l/mm gratings and a 514 nm laser at a power of 0.2 mW. The spectra were acquired in the spectral range 100-2000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution below 1  $\text{cm}^{-1}$ . Micromeritics ASAP 2020 Physisorption Analyzer (Micromeritics Instrument Corp.) was used to determine surface area, pore size and pore volume of  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  by nitrogen adsorption at 77 K. The  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  powders (about 0.20 g each) were degassed overnight being heated at 100 °C prior to measurements of the surface area, pore volume, and average pore diameter. The specific BET surface area of both  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  samples were determined by the classic Brunauer-Emmett Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938). The concentration of  $\text{As}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  from the aqueous solutions was determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (AAS) using a Zeeman Hitachi Z-8100. An atomizer with an air/acetylene burner was used for determining the arsenic and copper concentrations. The operating settings were those recommended in the manual book. The wavelengths used were 193.7 and 193.7 nm for As and Cu, respectively.

#### *2.4. Equilibrium adsorption experiments*

Batch equilibrium adsorption isotherms were conducted with aqueous solutions containing As and Cu at a concentration range 0.1-150  $\text{mg L}^{-1}$ . The batch adsorption experiments were carried out in 40 ml silicon tubes. The amount of adsorbent used was 0.2 g and the solution pH was adjusted to 5 by the addition of 0.1 M hydrochloric acid (HCl). The solution volume was



kept at 20 ml and the mixture was stirred on a Mixer SRT1 Roller for 24 hours. After stirring for 24 h, the tubes were centrifuged for 30 min at 10000 rpm. The supernatant was filtered and analyzed by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and the recovered powders were also characterized. The batch experiments were carried out at room temperature.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Characteristics of the synthesized magnetite nano-particles

The X-ray diffraction pattern of commercial magnetite ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and synthesized magnetite display different peaks at about 30, 35, 27, 43, 54, 58 and 63° ( $2\theta$ ), which are characteristics of a spinel structure that is properly described with the standard Powder Diffraction File of pure cubic magnetite (ICDD 75-0449). The  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite show intense and sharp diffraction peaks attesting a well crystallized organization whereas  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  XRD patterns appear extremely broad and may underline small synthetic crystallite or particles that contribute to an increase of the scattered intensity for the low angular regime below 30°. Moreover, it is interesting to note the presence of a broad baseline indicating the presence of badly crystalline state or amorphous material. Rietveld refinement analysis was undertaken for an estimation of both the lattice parameters and an average size for the crystallites or particles. The refinement confirmed the proper crystallization in standard  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spinel structure and lead to the determination of the lattice parameter  $a$  and the average particle size estimated to be  $a=8.395$  and 8.39 nm and 85 and 12 nm for  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite's respectively.

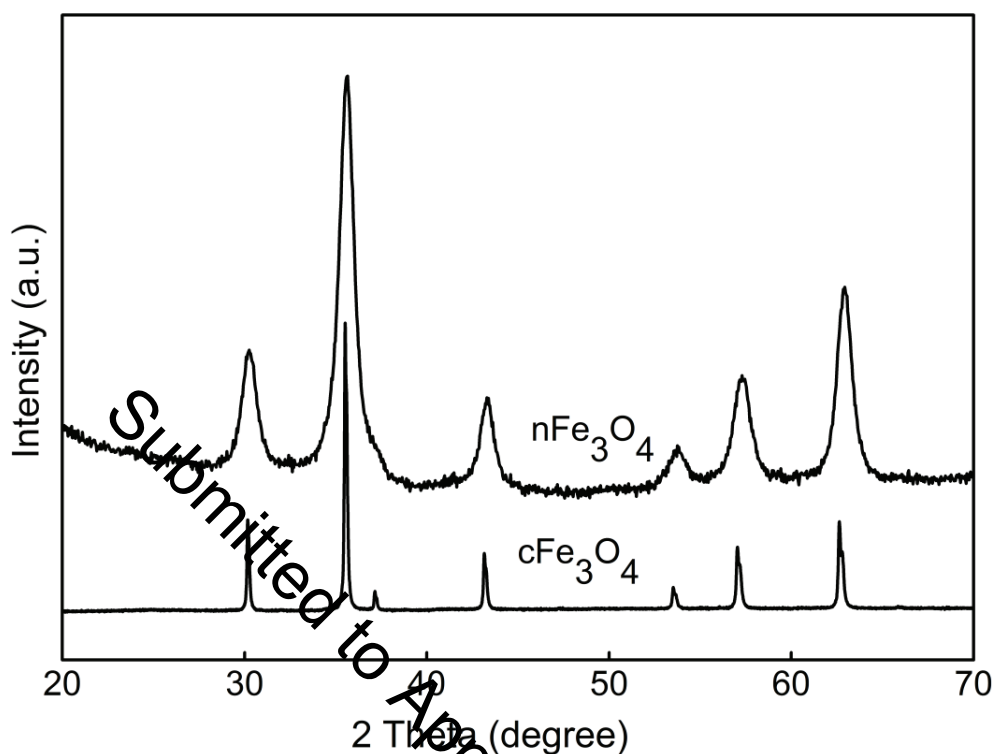


Figure 1: X-ray diffraction patterns of both the commercial (cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and the synthetic (nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) magnetites.

The adsorption and desorption isotherms of nitrogen gas revealed classical features for iron oxides. The BET calculation applied to the nitrogen desorption isotherm gave a total specific surface area for the cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> of about 6.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, and 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the synthesized magnetite nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in this study that correlate the information's obtained by the X-Ray diffraction study. Indeed, it is not surprising to get a wide specific surface area for nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> that displays small particle (10 nm) while the commercial magnetite shows bigger particle and thus a smaller specific surface area than the synthesized magnetite prepared here. Moreover to give an information about the accessible surface area which is one the most important parameters that

play on the reactivity of the materials for the adsorption of chemical compounds, BET calculation drove to the determination also of the pore volume and average pore diameter which were  $0.025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $14.96 \text{ nm}$  for  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $24.39 \text{ nm}$  for  $\text{nFe}_3\text{O}_4$ , respectively. When the size of particles decreased from a  $D_{\text{nFe}_3\text{O}_4} / D_{\text{cFe}_3\text{O}_4}$  ratio of 7 according to the XRD, the BET surface area ratio increases by 14.76 times while the pore volume ratio increased 24 times and the average pore diameter ratio increased 1.63 times. The BET data of  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  changed when the average particle size decreased 7 times thus leading to an increase in surface/volume ratio of the particles.

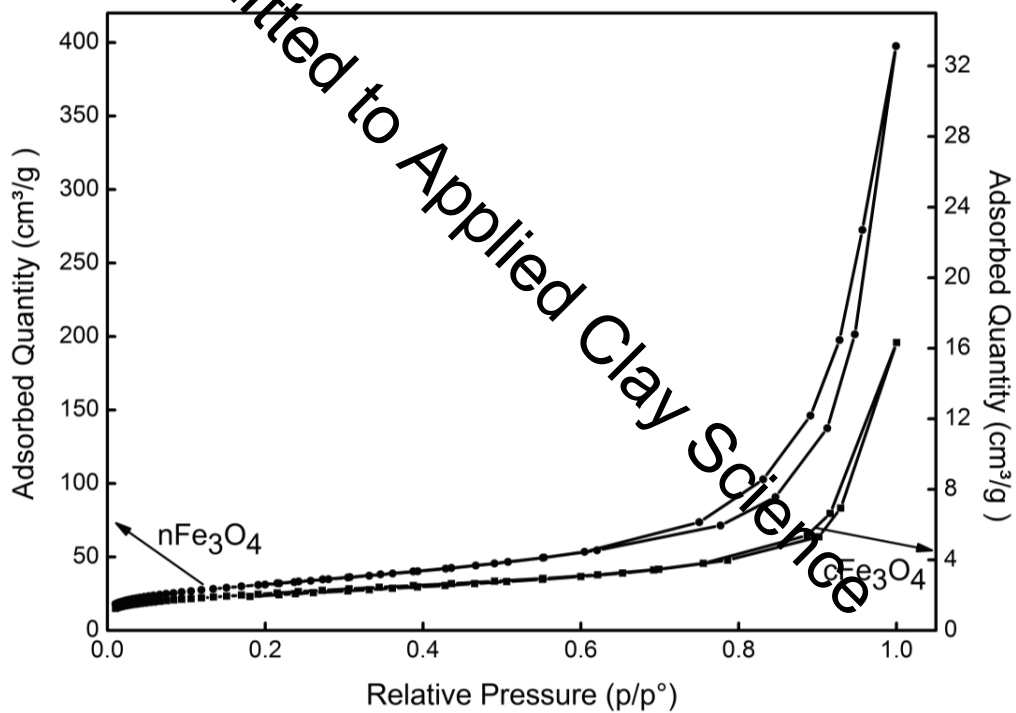


Figure 2: Nitrogen sorption isotherm of  $\text{cFe}_3\text{O}_4$  and  $\text{nFe}_3\text{O}_4$  magnetite samples.

The morphology of both synthesized and commercial magnetite was studied by scanning electron microscopy (Figure 3). The synthesized magnetite ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) show spherical or disc shape nanometric particle sizes that match XRD measurements. On the other hand, the commercial magnetite particles were much bigger than synthesized magnetite particles as it has been also previously determined through XRD.

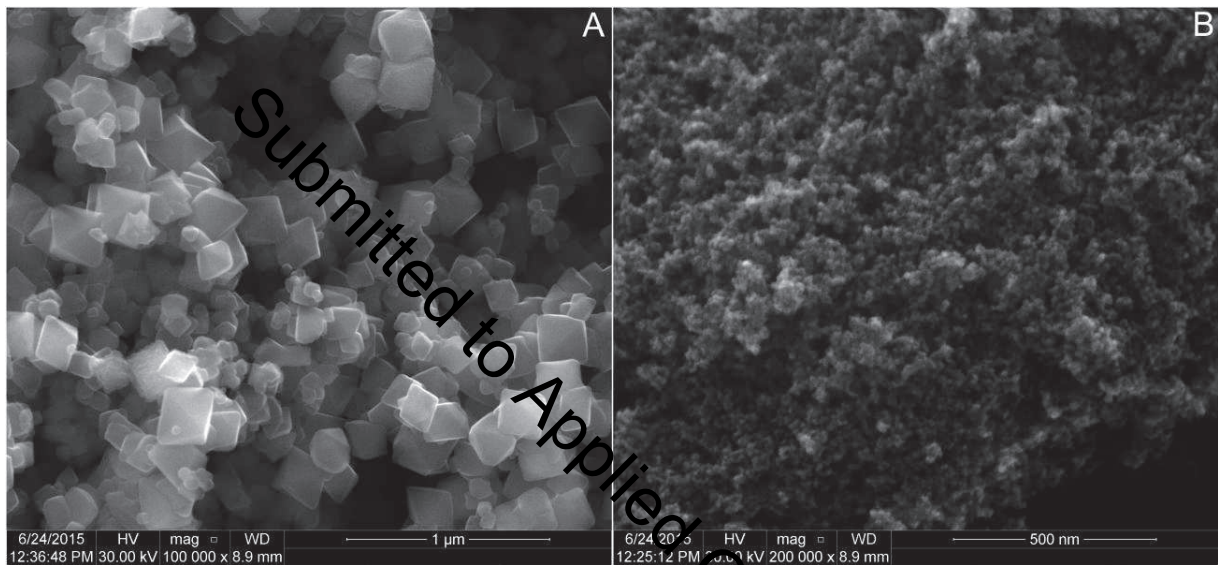


Figure 3: Scanning Electron Microscopy pictures of  $c\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) and  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B) magnetite samples

### 3.2. Adsorption properties of magnetite nanoparticles for As and Cu removal

Adsorption isotherm models are fundamental for describing the interactive behavior between the adsorbate and adsorbent and are also important for investigating mechanisms of adsorption. In this study, equilibrium data were analyzed using the Freundlich and Langmuir isotherms. The equilibrium adsorption isotherms and the Freundlich and Langmuir isotherm linearized models are shown in Figures 4 and 5. The Langmuir model is based on the assumption

of monolayer adsorption on a structurally homogeneous adsorbent, where all sorption sites are identical and energetically equivalent (Suzuki, 1990). The linear form of the Langmuir equation can be expressed according to Eq. (1)::

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

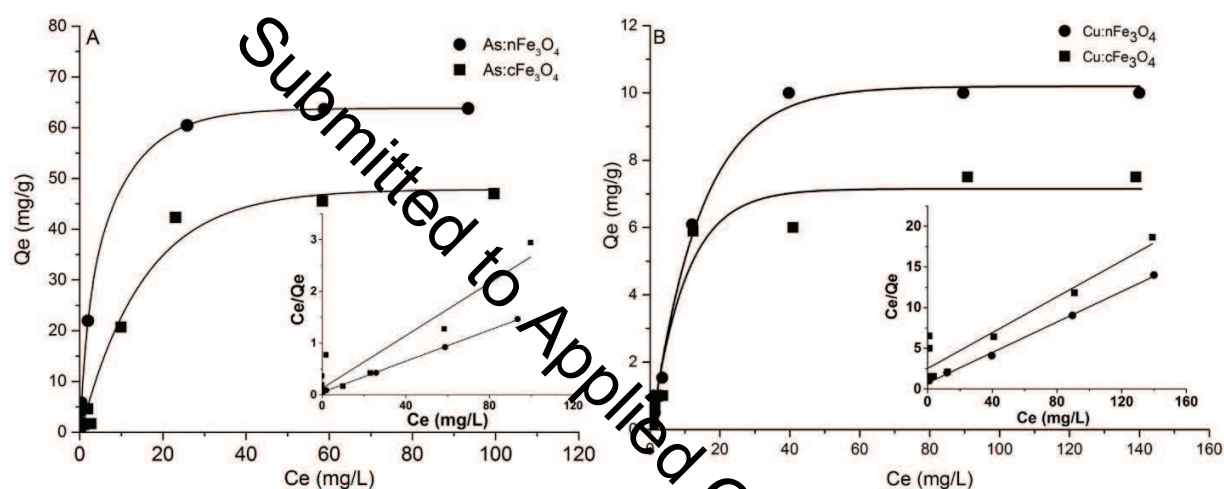


Figure 4: Equilibrium adsorption isotherms for arsenic (A) and copper (B) onto  $nFe_3O_4$  and  $cFe_3O_4$  at room temperature. The inserts highlight the linearized Langmuir fit.

where  $q_m$  is the theoretical maximum adsorption capacity corresponding to monolayer coverage ( $mg\ g^{-1}$ ), and  $k_L$  is the Langmuir constant ( $L\ mg^{-1}$ ). The  $k_L$  and  $q_m$  were determined from the linear and angular coefficients of the equations formed by regressing  $C_e/q_e$  as a function of  $C_e$ , respectively. The empirical Freundlich equation is applicable to adsorption on heterogeneous surfaces, where the interaction between the adsorbed molecules is not limited to the formation of a monolayer. The Freundlich constant ( $k_F$ ) is related to the adsorption capacity of the adsorbent:



the higher the value, the greater the affinity for the adsorbate. The empirical parameter  $1/n$  is related to the strength of adsorption, which varies with the heterogeneity of the material. When the values of  $1/n$  are between 0.1 and 1.0, the adsorption process is considered favorable (Liu et al., 2011). The linearized form of the Freundlich equation is expressed according to Eq. (2):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

where  $k_F$  is the Freundlich constant ( $L g^{-1}$ ) and  $1/n$  is a dimensionless empirical parameter. The  $k_F$  and  $1/n$  values were determined from the linear and angular coefficients of the equations formed by regressing  $\ln q_e$  as a function of  $\ln C_e$ , respectively.

Table 1: Parameters derived from both the Langmuir and Freundlich fitting models for arsenic and copper adsorption on  $nFe_3O_4$  and  $cFe_3O_4$ .

		Langmuir				Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$	$k_f$	$1/n$	$R^2$
As (III)	$nFe_3O_4$	66.53	0.297	0.999	0.048	1.24	0.37	0.877
	$cFe_3O_4$	39.26	0.2	0.887	0.113	1.56	2.77	0.896
Cu (II)	$nFe_3O_4$	10.67	0.13	0.998	0.419	0.9	0.3	0.962
	$cFe_3O_4$	9.06	0.04	0.871	0.734	2.78	0.9	0.958

To determine whether the adsorption process is favorable, a dimensionless constant separation factor  $R_L$  is defined. The adsorption process is irreversible when  $R_L$  is zero, favorable when  $R_L$

is between zero and 1.0, linear when  $R_L$  is equal to 1.0, and unfavorable when  $R_L$  is greater than 1.0. The  $R_L$  parameter can be defined based on Eq. (2):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

where  $C_0$  is the initial dye concentration ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

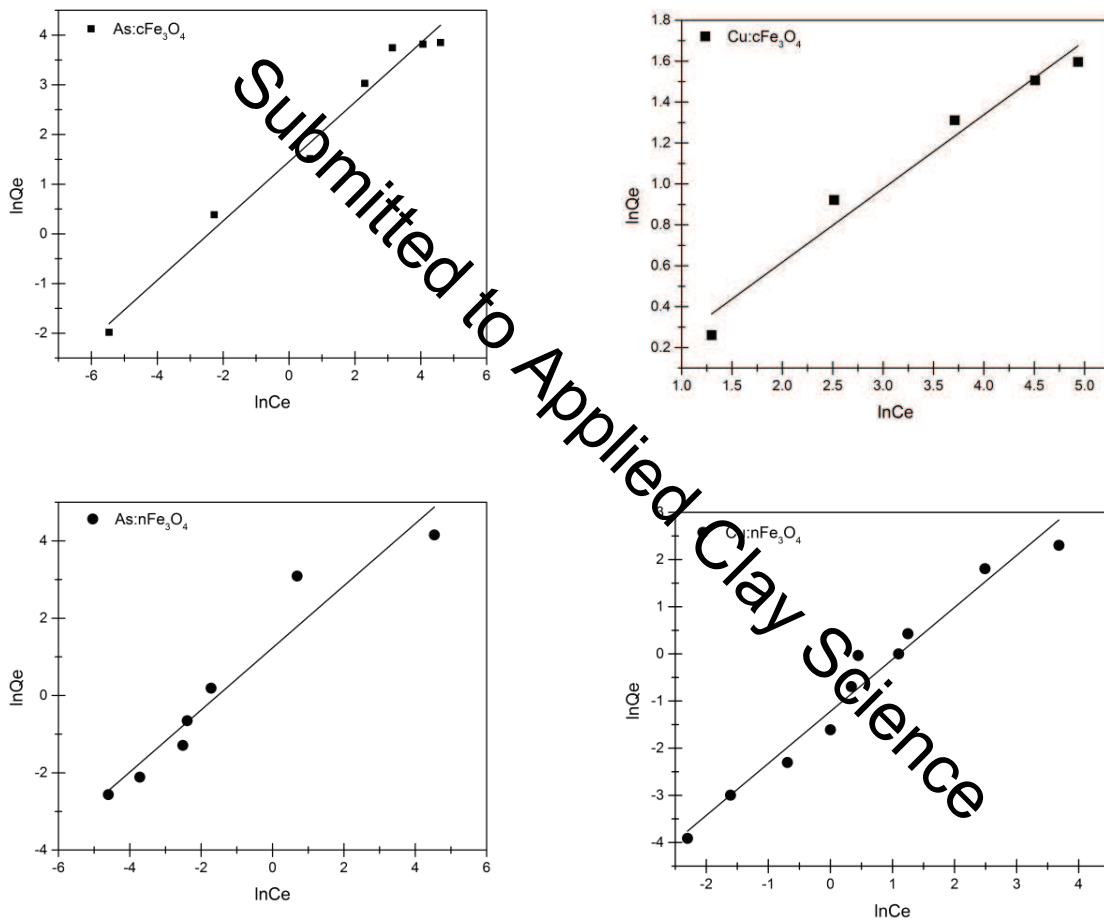


Figure 5: Freundlich linearized fits for the adsorption of both As and Cu onto cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite samples.

The isotherm parameters for both As and Cu adsorption by the magnetites are shown in Table 1. As shown, the experimental data are well adjusted to the Langmuir model, once its correlation

coefficient ( $r$ ) is higher than the Freundlich ones. The  $R_L$  values are between 0.048-0.734, confirming that the adsorption process is favorable by Langmuir isotherm model. Thus, this data suggest that adsorption mechanism mainly occurs by a monolayer coverage.

The density of the As and Cu is approximately 5.75 and 8.93 g.cm<sup>-3</sup> respectively, which yields an apparent packing area per cations of 0.0415 and 0.0547 nm<sup>2</sup>. The specific surface area was determined to reach about 7 and 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite samples respectively. If we assume that those specific surfaces are totally accessible, the calculated amount of adsorbed As cations is 20 and 293 mg g<sup>-1</sup> for cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite samples respectively whereas it represents for adsorbed Cu cations almost 13 and 192 mg g<sup>-1</sup> for cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite samples respectively. Those maxima adsorbed amounts represent the highest dense covering in a monolayer arrangement onto the external surface of the magnetites. Here, the maximum adsorption capacity for the solid phase,  $q_m$ , estimated through the Langmuir fitting procedure, reaches almost 100 and 20% of the whole accessible surface area of cFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite samples respectively for the adsorption of As<sup>3+</sup> and 50 and 5% for the sorption of Cu<sup>2+</sup>.

With such covering of the surface by adsorbed TE, FTIR spectroscopy measurements were undertaken as a probe to characterize the functional groups of the magnetite samples that are involved for the adsorption (Figure 6).

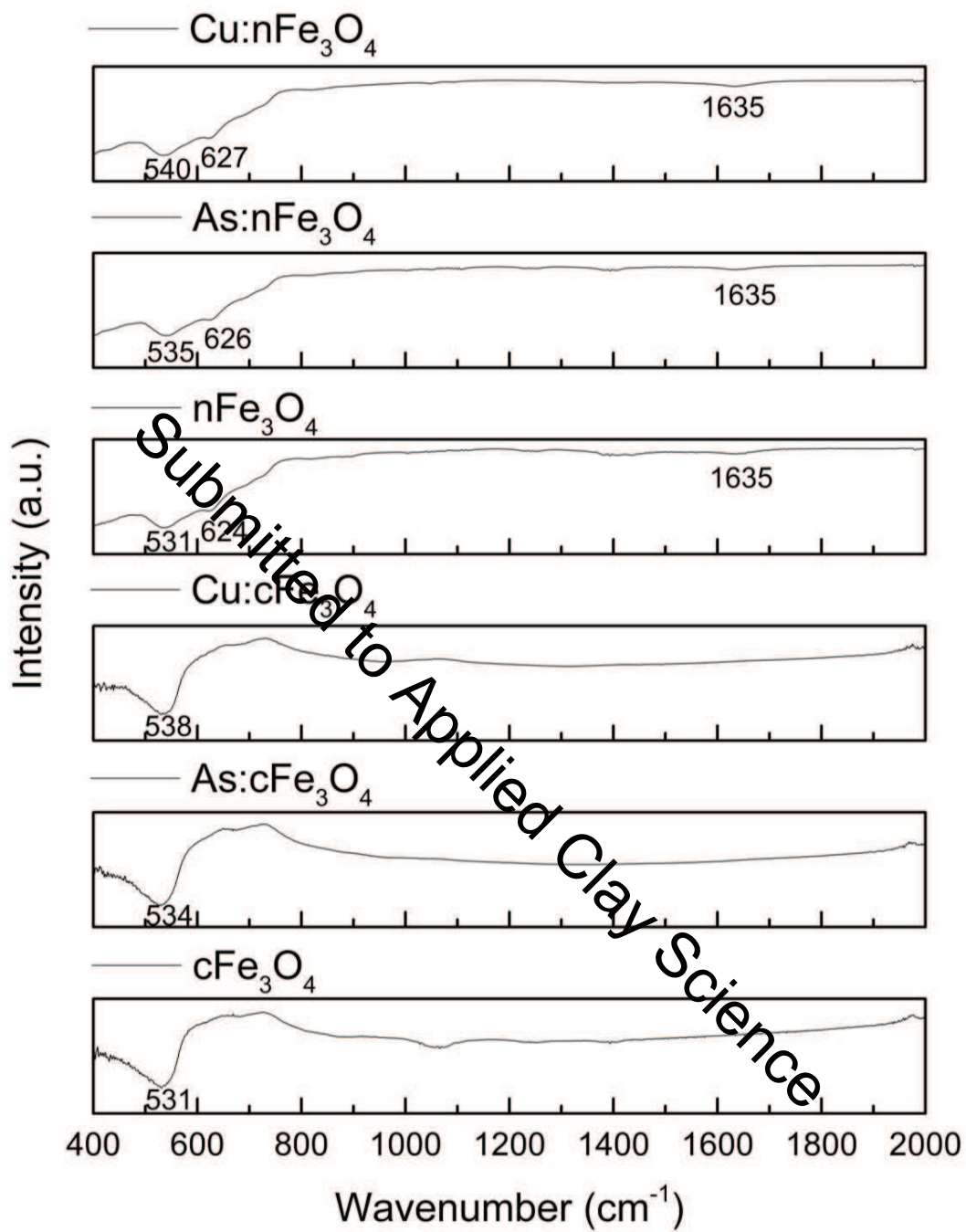


Figure 6: FTIR spectra of both the commercial and synthesized magnetite before ( $\text{c,nFe}_3\text{O}_4$ ) and after the adsorption of As ions ( $\text{As: c,nFe}_3\text{O}_4$ ) and Cu ions ( $\text{Cu: c,nFe}_3\text{O}_4$ ).

The main absorption bands found in the synthesized magnetite powders designate the chemical bonds formed between the constituent elements. In this context, the band at  $531\text{ cm}^{-1}$  is associated to the Fe-O vibration characteristic to the magnetite phase (Mahdavi et al., 2013a; Mahdavi et al., 2013b). This is the main band from all the spectra. In the case of synthesized magnetite, this band shifts slightly after the adsorption of metal ions from  $531\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ) to  $535\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) and  $540\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ). The same behavior was noticed in the spectra of the three samples containing commercial magnetite. The band from  $531\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{cFe}_3\text{O}_4$ ) shifts after the adsorption of Arsenic ions to  $534\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) and to  $538\text{ cm}^{-1}$  after the adsorption of Copper ions ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ). Additional peaks in the spectra of the three samples containing synthesized magnetite were found. Therefore, the band from  $624\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ), assigned to the Fe-O bond (Khatiri et al., 2012), shifts to  $626\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the sample that absorbed Arsenic ions ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) and to  $627\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the sample that adsorbed Copper ions from aqueous media ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ). Lastly, the band from  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Figure 6 A) suggested the presence of hydroxyl groups which most likely appeared on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles during their synthesis (Liu et al., 2004; Schwertmann and Cornell, 2003; Yang et al., 2010). This vibrational band was not influenced by the presence of As or Cu ions in the structure of the studied samples.

Additional information's on the functional groups from the studied samples were obtained using Raman spectroscopy. The three spectra of the synthesized magnetite before ( $\text{nFe}_3\text{O}_4$ ) and after the absorption of As ions ( $\text{As:nFe}_3\text{O}_4$ ) and Cu ions ( $\text{Cu:nFe}_3\text{O}_4$ ) (Figure 7 A), as well as the three spectra of the commercial magnetite before ( $\text{cFe}_3\text{O}_4$ ) and after the absorption of As ion ( $\text{As:cFe}_3\text{O}_4$ ) and Cu ions ( $\text{Cu:cFe}_3\text{O}_4$ ) (Figure 7 B) were acquired. The whole spectra display peaks that are characteristics to magnetite structure. The main feature of the synthesized



magnetic ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) prepared in this study is the enlargement of the Raman bands compared to those of the commercial one. As it has been showed by both XRD and SEM results, such enlargement is related to the size of the nanoparticles and probably to an amorphous state of the nanoparticles, which show a high reactivity to TE. In this context, the peaks found between 250 and 400  $\text{cm}^{-1}$  in the spectra of the commercial magnetite (Figure 7B) corresponded to the peak from 336  $\text{cm}^{-1}$  from the spectra of synthesized magnetite (Figure 7A) resulting to an overlapping of several peaks. The same conclusion was drawn for the two peaks between 450 and 600  $\text{cm}^{-1}$ , which in the case of synthesized magnetite, widened, overlapped and formed the peak from around 490  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 7A).

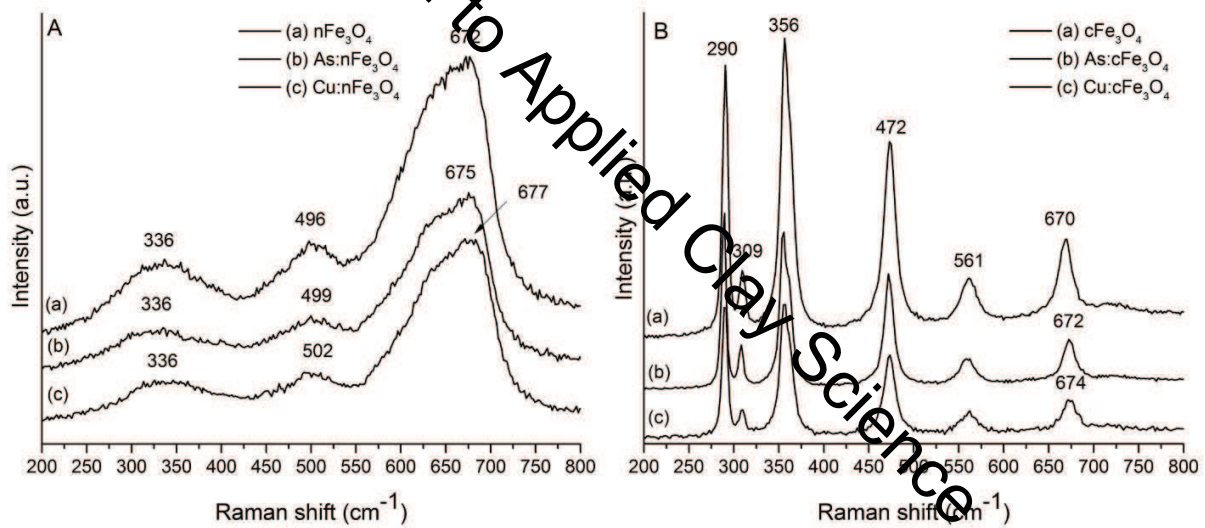


Figure 7: Raman spectra of the synthesized magnetite (A) before ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and after the adsorption of As ions ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and Cu ions ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as well as the spectra of the commercial magnetite (B) before ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and after the adsorption of As ions ( $\text{As}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and Cu ions ( $\text{Cu}:c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

The influence of the adsorption of the two ions was evidenced by the shifts of some of the peaks. Indeed, the principal peak, which appeared at around  $670\text{ cm}^{-1}$  in all the registered spectra was assigned to the  $A_{1g}$  mode, characteristic to the magnetite structure (Jubb and Allen, 2010). In the case of synthesized magnetite, this peak shifted slightly from  $672\text{ cm}^{-1}$  ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) to  $675\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and to  $677\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Also, in the case of commercial magnetite, the band from  $670\text{ cm}^{-1}$  shifted after the adsorption As ions to  $672\text{ cm}^{-1}$  and after the adsorption of Cu ions to  $674\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, the large peak from around  $490\text{ cm}^{-1}$  observed in the three spectra of the synthesized magnetite which was assigned to the  $T_{2g}$  vibrational mode (Graves et al., 1988; Shebanova and Lazor, 2003) appeared to shift as well after the adsorption of the two heavy metal ions. From  $496\text{ cm}^{-1}$  ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) it shifted to  $499\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{As}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and to  $502\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}:n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). The same tendency was observed in the FTIR spectra, in the case of the peaks characteristic to the magnetite phase. The third peak from the spectra of synthesized magnetite (Figure 7 A), from  $336\text{ cm}^{-1}$ , was assigned to the  $E_g$  vibrational mode characteristic to the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure (Graves et al., 1988; Shebanova and Lazor, 2003).

#### 4. Conclusions

Ferrous chloride tetrahydrate and ferric chloride hexahydrate were used as precursors in a coprecipitation method at room temperature, in a controlled atmosphere, for the synthesis of magnetite nanoparticles ( $\sim 12\text{ nm}$ ). The combination of a high specific area and due to the possibility of being magnetically separated, the developed magnetic iron oxide nanoparticles in this study are revealed to be a good material for the depollution of drinking water or for the removal of toxic elements like heavy metals from contaminated waters and/or soils.

## References

- Bonetto L.R., Ferrarini F., de Marco C., Crespo J.S., Guégan R. and Giovanela M. 2015 Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 11-20.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- 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.
- Dalida, M.L.P., Mariano, A.F.V., Futralan, C.M., Kan, C.-C., Tsai, W.-C., Wan, M.-W., 2011. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. *Desalination* 277, 154–159.
- Graves, P.R., Johnston, C., Campaniello, J.J., 1988. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Mater. Res. Bull.* 23, 1651–1660.
- Guégan, R. Giovanela, M. Motelica-Heino, M. ‘Nonionic organoclay: a ‘swiss army knife’ for the adsorption of micro-pollutants?’ *J. Colloid Interface Sci.*, 437 (1) 71-79 (2015).
- 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.

Khatiri, R., Reyhani, A., Mortazavi, S.Z., Hossainalipour, M., 2012. Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/APTES core-shell nanoparticles. Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4) 12-14 March, Kish Island, I.R. Iran.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

Liu, X.Q., Ma, Z.Y., Xing, J.M., Liu, H., 2004. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica. *Nanospheres. J. Magn. Magn. Mater.* 270, 1–6.

Liu R., Zhang B., Mei D., Zhang H. and Liu J. 2011 Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 268, 111-116.

Lunge, S., Singh, S., Singh, A., 2014. Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *J. Magn. Magn. Mater.* 356, 21–31.

Mahdavi, M, Ahmad, M.B., Haron, M.J., Namvar, F., Nadi, B., Ab Rahman M.Z., Amin, J., 2013, a. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules* 18, 7533-7548

Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Gharayebi Y., Shamel, K., Nadi, B., 2013,b. Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/(3-Aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for Lead(II) removal from aqueous solution. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 23, 599–607.

Massart, R., 1979. Magnetic fluids and process for obtaining them. French Patent, 79, 18842.

Massart, R., 1982. Magnetic fluids and process for obtaining them. U.S. Patent 4(329),

Mayo, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Siple, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M., Colvin, V.L., 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8, 71–75.

Predoi, D., 2007. A study on iron oxide nanoparticles coated with dextrin obtained by coprecipitation. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2, 169-173.

Savage, N., Diallo, M.S., 2005. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges, *J. Nanopart. Res.* 7, 331–342.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2003. *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, second ed., Wiley–VCH, Denmark.

Shebanova O.N., Lazor, V., 2003. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* 174, 424–430.

Sivashankar R., Sathya A.B., Vasantharaj K. and Sivasubramanian V. 2014 Magnetic composite and environmental super adsorbent for dye sequestration - A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1-2, 36-49.

Suzuki M. 1990 *Adsorption Engineering*, 4th edn, Koransha, Tokyo.

Thiebault, T. Guégan, R. Boussafir, M. ‘Adsorption Mechanisms of Emerging Micro-pollutants with a clay Mineral: Case of Tramadol and Doxepine Pharmaceutical Products’ *J. Colloid Interface Sci.*, 453 1-8 (2015).

Tuna, A.Ö.A., Özdemir, E., Şimşek, E.B., Beker, U., 2013. Removal of As (V) from aqueous solution by activated carbon-based hybrid adsorbents: Impact of experimental conditions *Chem. Eng. J.* 223, 116–128.

Wang, X.S., Zhu, L., Lu H.J., 2011. Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions. *Desalination* 276, 154–160.



Wiatrowski, H.A., Das, S., Kukkadapu, R., Ilton, E., Barkay, T., Yee, N., 2009. Reduction of Hg (II) to Hg (0) by magnetite. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5307–5313.

Yang, G., Liu, Y., Song, S., 2015. Competitive adsorption of As(V) with co-existing ions on porous hematite in aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 1497–1503

Yang, K., Peng, H., Wen, Y., Li, N., 2010. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 256, 3093–3097.

Zhu, J., Baig, S.A., Sheng, T., Lou, Z., Wang, Z., Xu, X., 2015. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO<sub>2</sub> assembled on honeycomb bricklet cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 286, 220–228.

Submitted to Applied Clay Science

The aim of this study was to develop novel synthetic magnetite nanoparticles ( $n\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) with preferential reactivity for trace elements (TE) for possible environmental applications as adsorbents. The synthetic magnetite materials obtained through the co-precipitation of both  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0.5$ ) were characterized by a set of complementary techniques such as X-ray diffraction, transmission and scanning electron microscopy, Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, and BET adsorption method. The resulting  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  displayed a wide specific surface area ( $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) with particles reaching a size of about 10 nm, smaller than those of the well-crystallized commercial ones ( $c\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estimated at 80 nm while showing a BET surface area of  $6.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The adsorption properties of the synthetic  $n\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite nanoparticles were characterized and compared to commercial analogues with the adsorption of both arsenic and copper. The equilibrium adsorption isotherms were properly fitted with Langmuir and Freundlich equation models and suggested that the novel iron oxides nanoparticles displayed a definitive potential for removal and/or immobilization of TE from contaminated waters and/or soils.

Submitted to Applied Clay Science