

BABES BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM
KÉMIA ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI EGYETEM
KOLOZSVÁR

**KADMIUM SZOPRCIÓJA HIDROXIAPATIT ALAPÚ
ANYAGOKRA**

Témavezető:

Dr.Barabás Réka

Egyetemi adjunktus

Szerző:

Balló Katalin

Vegyésszmérnöki kar

IV.év

KOLOZSVÁR

2009

Bevezet •

Az utóbbi 20-30 évben nagyon elterjedt az orvostudományban a bioanyagok alkalmazása. Bioanyagoknak orvosi célból a biológiai rendszerekkel való kölcsönhatás érdekében alkalmazott élettelen anyagokat nevezzük.

Ezek az bioanyagok lehetnek felszívódó vagy nem felszívódó anyagok. A szervezettel való kölcsönhatásuk alapján lehetnek:

- biotoleráns anyagok, jellemzőjük, hogy a szervezet eltűri, de kötőszövetes réteggel válsztja el az elő szövegtől. Ide tartoznak az acélötvözetek.

- bioinert anyagok, jellemzőjük hogy a felületükön kialakult passzív réteg minimálisra csökkenti a szervezet és az idegen anyag közti anyagcserét. Ebbe a csoportba tartoznak a titán, a tantál, nióbbium, alumínium-oxid kerámiák.

- bioaktív anyagok, jellemzőjük hogy a behelyettesített idegen anyag és a szövet között direkt mechanikai és kémiai kapcsolat alakul ki. Ide tartoznak a hidroxipatit, trikalcium-foszfát és bioüvegek.

Ezeket a bioaktív anyagokat csontiányok kitöltésére, foggyökér pótlásra használják, melyek kölcsönhatásba lépnek a szervezettel hosszú időn át, anélkül hogy mellékhatásokat idéznének elő. [1]

A hidroxipatit (HAP) a fogak és csontok fő ásványi összetevője, jó bioaktivitással és biokompatibilitással rendelkező, a kemény vagy lágy szövetbe könnyen beépülő csontszerű anyag.

Képes kicserélni kalcium ionjait, foszfát és hidroxil csoportjait más fémionokkal , anélkül hogy elveszítené kristályos szerkezetét. Ioncserélő képességének köszönhetően használják víztisztításban a nehéz fémek megkötésére [2].

A felszíni vizekbe előforduló nehéz fémek közé tartozó kadmium az emberi és állati táplálékláncba felhalmozódva krónikus toxikus hatást fejt ki, ezért szükségessé vált a mérgező, komoly betegségeket okozó fém vízből való eltávolítása. A vízkezelési technikák közül leggyakrabban használt módszer az adszorpció.

A dolgozatom célja a hidroxipatit előállítás és felhasználása kadmiummal szennyezett víz tisztítására valamint a hidroxipatit és a szilíciummal módosított hidroxipatit szorpciós képességének tanulmányozása.

1. A hidroxiapatit (HAP)

1.1 A hidroxiapatit jellemzői

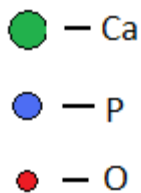
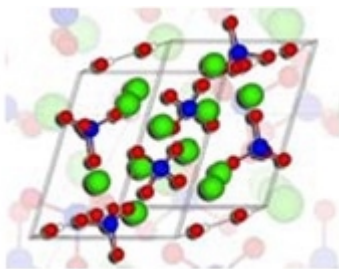
Apatitoknak nevezzük mindazokat az anyagokat melyek $M_{10}(ZO_4)X_2$ általános képlettel rendelkeznek. Az apatit a foszfor legfontosabb ásványa.

M: 1-3 vegyértékű kation: Ca, K, Na, Cd, Pb, Sr

Z: 3-7 vegyértékű ion: P, As, Cr, Si, Al, S

X: -3, -2, -1 vegyértékű ion, semleges molekula vagy lyukak.

A hidroxiapatit az apatitok csoportjába tartozó, a következő kémiai képlettel rendelkező szervetlen anyag: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, melynek elnevezése kalcium-hidroxi-foszfát. Szerkezete hexagonális dipiramisos ionkristály. Izomorf a fluorapatittal $Ca_{10}(PO_4)_6F$.



Fizikai tulajdonságai: - szilárd, merev, de törékeny

- keménysége: 5 (Mohs féle keménységi skála szerint)

- színe lehet fehér, hamuszürke, sárgás, sárgászöld,

Kémiai tulajdonsága: - ion szubsztitúció [9]: a kalcium kétvegyértékű fémionokkal

helyettesíthető, mint a Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, Sr, Mg

- reagál savakkal: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃

1.2. A hidroxapatit előfordulása

A hidroxapatit a fogak és csontok fő ásványi összetevője. A gerincesek legfontosabb vázanyaga, de a tojáshéj és tengeri élőlények (korallok, kagylók) is tartalmazzák hidroxapatitot [3]. A felnőtt emberi test össztömegének 1,5 % -át kalcium alkotja, ennek a mennyiségnek 99% -a található a fogakban, csontokban, s amelynek 98% -a HAP formájába fordul elő. A csont szövet szerves alkotórésze a kollagén, ami sok foszfátcsoportot tartalmaz. Ebbe a mátrixba épül be a hidroxapatit. A gerincesek csontjai kb. 55% HAP – ot tartalmazznak. A dentinben, csontban 20 – 60 nm x 20 nm-es kristályok, a zománcba 500 – 100 nm x 30 nm-es kristályok vannak.

1.3. A hidroxapatit felhasználása

A hidroxapatit jó bioaktivitással és biokompatibilitással rendelkező, a kemény vagy lágy szövetbe könnyen beépülő csontszerű anyag, melyet implantátumok, foggyökér, műcsontok előállítására használnak. A csonttal hasonló összetételű hidroxapatit hozzájárul a csontok újraképződésében mikor beépítik a sérült vázba [4]. Nagy felszíne bioaktív hat, elősegíti az oszteoblasztok megtelepedését, 4-6 hónap alatt teljesen reszorbeálódik. Élettani szerepe a csontok keménységének és szilárdságának fenntartása. A hidroxapatit olyan mikrokristály amely megköti a kalciumot. Ez képezi a csont szerves tartományát, gyakorlatilag a vázát s ehhez kapcsolódnak további szerves elemek. Kimutatták, hogy szilícium hozzáadása növeli csontok megjavítási folyamatának a sebességét. A hidroxapatitot az utóbbi harminc évben nagy sikerrel alkalmazzák az ortopédiában, sebészetben, fogászatban stb. A nagy tisztaságú HAP-ot különböző formában és különböző alkalmazásra használják: - kerámiában (foggyökér, fülimplantátum)

- granulátum és por alakban (fogak és csontok üres üregének tömésére),
- implantátumok felületének beborítása.

Az implantátum reszorpció fokát befolyásolják:

- fizikai tényezők (érintkezési felület, a kristályok nagysága)
- kémiai tulajdonságok (ionok és atomok szubsztitúciója a kristályrácsba)
- biológiai faktorok (kor, nem, szomszédos sejtek típusa)

Hidroxapatittal bevont titánimplantátum könnyebben beépül a szervezetbe.

A HAP kerámia kompozitokat fogbevonatként használják. Ezek az emberi csonthoz hasonló szilárdsággal, szívóssággal és porozitással rendelkeznek. A hidroxipapatitból készült térfogatpótlók előnye, hogy teljesen biokompatibilisek és rendkívül lassú lebomlási idővel rendelkeznek. Az apatitok immobilizálják a nehéz fémekkel (Pb, Sr, Cd és Zn) a szennyezett vizekben és talajban [16]. HAP porózus kompozitok kiváló víztisztító tulajdonsággal rendelkeznek. Olyan szűrőket tudnak előállítani hidroxipapatitból, amely ioncserés eljárással jól tisztítja a vizeket. Ennek ipari alkalmazása a közeljövőben komoly mértékeket ölthet. A hidroxipapatitot még felhasználják adszorbensként (proteinek kromatográfiás szétválasztására), katalizátorként (alkoholok dehidratációjánál és dehidrogénezésénél), és a fogpaszták előállítására.

1.4. A hidroxipapatit előállítása

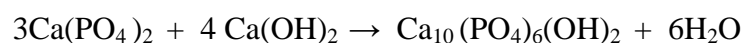
A hidroxipapatit előállítására biológiai anyagokat (tojáshéj, algák, korall) és szintetikus anyagokat használnak. A biológiai anyagoknak az az előnye, hogy porózus szerkezetű, a csonthoz hasonló anyag állítható elő. Az algákból mikroporózus, míg a korallokból makroporózus szerkezetű HAP keletkezik. Hátrányuk az, hogy nemkívánt szennyeződések tartalmazznak.

Szintetikus anyagokból négy előállítási módszer ismeretes:

1. *Csapadékképződéses reakció*: kalcium-azotát és ammónium-foszfát oldatok reakciója ammónium-hidroxid jelenlétében

2. *Hidrolízises reakció*: dikalcium-foszfát oldódása alkáli oldatban

3. *Reakció szilárd fázisban*



4. *Hidrotermikus reakció*: kalcium-karbonát és dikalcium-foszfát reakciója 2750 °C hőmérsékleten és 12000 psi vízgőznyomáson.

Az előállítási mód és előállítási feltételek a hidroxipapatit előállításánál befolyásolják a HAP fizikai és kémiai tulajdonságát. A leghatékonyabb előállítási módszer a csapadékképződéses reakció, mert szobahőmérsékleten állandó keveréssel megvalósítható, nagy tisztaságú és hozamú csapadék állítható elő [15].

1.5 Szilíciummal módosított hidroxiapatit (HAP-Si) előállítása

A szilícium az emberi szervezetben lényeges elem, befolyásolja a csontok működését, a kollagén növekedést szabályozza, hozzájárul az egészséges haj és köröm képződéséhez. Nagy mennyiségben található a porcba, bőrbe, inakba, erek falán. Kimutatták, hogy a hidroxiapatit bioaktivitása számos fizikai és kémiai tényezőktől függ, ennek a továbbfejlesztése érdekében a hidroxiapatit a foszfát ionját (PO_4^{3-}) szilícium ionnal (SiO_4^{4-}) helyettesítették előállítva a HAP-Si-t, melynek fontos szerepe van az adszorpciós képesség és a specifikus felület növelésében.[4]

Több előállítási módszert dolgoztak ki:

1. *szol-gél módszer* - a szol-gél szintézis az első technikai gyártási módszere a HAP-Si előállításának. Kiinduló anyagként 4,72 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristályokat használnak, melyet egy aluminium olvasztótégelybe 1,38g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kristályokkal kevernek össze. Ehhez 0,24g szilícium, 10 ml deionizált víz és 5 ml 25%-os ammonium-hidroxidból (NH_4OH) előállított oldatot adnak. Ezeket összekeverik és az olvasztótégelybe 1100°C -on négy órán át szinterelik.[12]

2. *szilárd fázisú reakció* - a reakció magas hőmérsékleten megy végbe szilárd fázisban a következő anyagokat felhasználva: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 és SiO_2 . Ezeket az anyagokat összekeverik és 900°C -on két órán át hevítik, majd az előégetett por elhengerelik és 1100°C -on 72 órán keresztül égetik .[11]

3. *hidrotermálreakció* – a nagy kristályos anyagokra jellemző, mint a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ és $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. Ezekből az anyagokból készült oldatokat összeöntik majd 12 órán át állandó keveréssel (170rot/min) keverik. Leszűrik és két órán át 900°C -on kalcinálják

4. *csapadékképződéses reakció*: Leggyakrabban az utóbbi módszert használják. Jong és társai [4] csapadékképződéses módszerrel állított elő 2%-os HAP-Si-t. Szilícium forrásként tetraetil-orto-szilikátot $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ használnak ehhez diammonium-hidrogén-foszfát $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oldatot adtak. A kapott oldathoz kevergetés közben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oldatot adagolnak. Szobahőmérsékleten a reakció elegyet 24 órán át kell keverni. A képződött HAP-Si-ot leszűrik, 90°C -on szárítják és három órát 1200°C -on hajtják végre a hőkezelést. Gibson [11] az alábbi reakciót írta fel a módosított hidroxiapatit előállítására:



2. A kadmium

A kadmium egy ezüstfehér, nyújtható, igen ritka átmeneti fém. A földkéregbeli előfordulási aránya 10^{-5} %-os nagyságrendű, greenockit (CdS) alakban van jelen. Az egyik legtoxikusabb nehéz fém, legfőbb veszélye, hogy képes helyettesíteni az esszenciális cinket. Mivel erősen toxikus a cink helyébe beépülve súlyos károsodásokat okoz. A táplálékláncba beépülve súlyosan károsítja az elő szervezetet.

A kadmium nagy mennyiségbe keletkezik a cinkbányászat melléktermékeként. Egy másik Cd forrás a mezőgazdaságban használt foszfát műtrágyák és az emberek többsége által fogyasztott dohány. Különböző iparágakban alkalmazzák: szárazelemgyártás, festékiparban (pigmentek előállítása), műanyagiparba (stabilizátorként), korrózióvédelemre, könnyen olvadó ötvözetek előállítása, Cd tartalmú vegyületet használnak a televízió képcsöveibe.

Számos lehetőség van arra, hogy kikerüljön a környezetbe. Kikerülhet természetes úton a vizekbe, kőzetekből illetve levegőbe erdőtüzek és vulkáni tevékenységek révén. Az iparból származó hulladékok a talajba, levegőbe jutnak fosszilis tüzelőanyagok égetése következtébe. A kadmium a műtrágyából a talajba vagy a felszíni vizekbe kerül, innen pedig a táplálékláncba [7]. Mivel a növények sokáig elviselik a kadmium tartalmat, a kadmium könnyen bekerülhet az emberi és állati táplálékláncba jóval azelőtt, hogy maguk a növények láthatóan károsodnának. Nagyon veszélyes kumulatív mérgező, mivel fokozatosan halmozódik fel a szervezetbe és nagyon nehezen ürül ki. Felezési ideje 10-30 év. A legveszélyeztetettebb szerv a kadmium mérgezés szempontjából a vese, főként itt halmozódik fel. Nagy kockázatnak vannak kitéve azok az emberek akik olyan üzembe dolgoznak ahol kadmiumot használnak és belélegzik a porral. A krónikus kadmium toxicitás tünetei a szív- és veseelégtelenség, artéria betegség, osteoporózis, magas vérnyomás, Itai- Itai betegség, vérszegénység, valamint tüdőtágulás [5].

A kadmiumon kívül a mérgező nehézfémek közé tartoznak a réz, higany, ólom, sztrontium. Ezek a toxikus fémek nagyon szennyezőek, mérgező hatásúak, komoly következmények járó betegségeket okoznak ezért szükségessé vált ezeknek vízből való eltávolítása[6]. Több fizikai-kémiai módszereket dolgozták ki ezek eltávolítására, mint a csapadékképződéses reakció, adszorpció, extrakció, ioncsere, kémiai oxidáció és redukció, szűrés, elektrokémiai reakciók. Az említett vízkezelési technikák közül leggyakrabban használt módszer az adszorpció [9].

3. Adszorpció és ioncsere

3.1 Adszorpció

Az adszorpció gáz- vagy folyadékelegyek meghatározott komponenseinek felületaktív szilárd anyag felszínén való megkötése. Az adszorpció termodinamikai szétválasztási eljárás, főleg a gáz- és folyadékelegyekben csak kis mennyiségben jelenlevő komponensek szelektív elválasztására használják. Az adszorbeált komponens éppúgy lehet céltermék, mint káros anyag. A szilárd anyagot az adszorbensnek, az adszorbeált komponenszt adszorptívumnak hívják. Az adszorpció lehet:

- fizikai adszorpció, melynek során gyenge felületi Van der Waals kötések jönnek létre.

- kémiai adszorpció során az adszorbens és adszorptívum között kémiai kötés jön létre, hőfelszabadulással jár.

Az adszorpció előnye a nagy hatékonyság, könnyű alkalmazhatóság, különböző adszorbensek használata, olcsó ár, a művelet általában a környezet hőmérsékletén végezhető, ezért kevésbé energiaigényes [3]. Az adszorpcióra használt felületaktív anyagok a következő feltételeknek kell eleget tegyenek ahhoz, hogy gazdaságos, üzembiztos és környezetkímélő adszorpció valósuljon meg: nagy fajlagos felület, nagy szelektivitás, nagy felvevőképesség (az adszorptívum koncentrációja az adszorbensen nagy legyen), nagyfokú porozitás, jó regenerálhatóság, jó kémiai ellenállóképesség, jó hőmérséklet, nyomás és kopásállóság, alacsony ár. Iparilag alkalmazott adszorbensek: aktív szén, kovagél/szilikagél (SiO_2), anyaggél (Al_2O_3), zeolitok. Minél nagyobb mértékben kell eltávolítani az adszorptívumot annál kisebb szemcseméretű és porozitású adszorbens szükséges. Egyes adszorbensek esetében az anyagok polaritása is nagyban meghatározza az adszorbens szelektivitását és megkötőképességét.

3.2 Az ioncsere

Az ioncserélő műveletek az adszorpciós műveletek egy speciális esetének tekinthetők. Ezek cserebomlással járó reverzibilis kémiai reakciók, heterogén kémiai folyamatok amelyben különböző fázisban általában szilárd és folyadékban állapotban lévő azonos töltésű ionok helyet cserélnek. A szilárd-folyadék érintkezési felület nagyon nagy, annival mennyivel kisebbek az ioncserélő szemcsék.

Az ioncsere folyamata két egymáskövető szakaszban valósul meg:

- az elektrolit oldat hidrát ionjainak adszorpciója az ioncserélő felületére
- ioncsere reakció, míg beáll az egyensúly

A folyamat első szakaszában a hidrát ionok az ioncserélők felülete felé irányulnak, a poláris erőknek köszönhetően. A második szakaszban a képződött folyadékfilm belsejében végbemegy az ioncsere.[10]

Az ioncsere sebessége a következő folyamatok sebességétől függ:

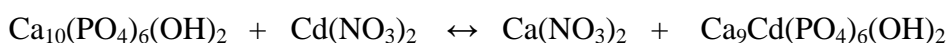
- az ionok diffúziója az oldat belsejéből az ioncserélő részecske felületére
- az ionok diffúziója a szilárd anyagban az ioncserélő belsejében
- az ionok kicserélődése
- a felszabadult ionok diffúziója a szilárd részecskék felületén
- a felszabadult ionok diffúziója a felületről az oldat belsejébe

Az **ioncserélők** olyan nagy belső felületű oldhatatlan szilárd anyagok, amelyek elektrolit oldattal érintkezve annak bármely ionját megkötik és helyette egyenértékű mennyiségben saját azonos töltésű, mozgékony szerkezeti ionjukat adják le anélkül, hogy szerkezetük megváltozna. Az ioncserélő anyag minőségétől függően anion és kationcserélő anyagokat különböztetünk meg. Ioncsere-re képes anyagok a természetben is előfordulnak (például a zeolitok, permutitok, beteonitok) vagy makromolekuláris térhálós szerkezetű anyagok. Ezeket felhasználják oldatok pH-nak beállítására, tiszta víz előállítására, káros anyagok megkötésére, értékes anyagok kinyerésére, biológiailag fontos anyagok tisztítása, ionok elválasztása és eltávolítása. Az ioncserélők alkalmazásának az előnye a folyamat reverzibilitása, vagyis az ioncserélők a használatot követően regenerálhatók és újra felhasználhatók.

3.3 Kadmium szorpciója

A szorpció egy kémiai anyag vagy vegyület átmenete folyadék fázisból állandó szilárd fázisba. Két fő mechanizmust foglal magába: egyik az adszorpció, mely az anyag két dimenziós felhalmozódását jelenti a szilárd- folyadék határfelületen, a másik a csapadékképződés, mely a szilárd anyag háromdimenziós növekedése [14].

Reakció:



Gyakorlati rész

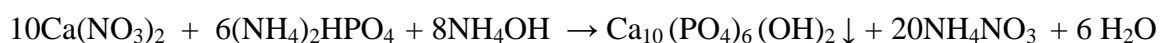
Munkám célja a hidroxiapatit és a szilíciummal módosított hidroxiapatit előállítása, és szorpciós képességüknek tanulmányozása, különböző reakcióparaméterek változtatásával: kadmium- koncentráció, anyagminőség, hőmérséklet, granulometria

1. Felhasznált módszerek és anyagok

1.1. A hidroxiapatit (HAP) előállítása

Csapadékos módszerrel állítottuk elő a következő reakció alapján:

Reakció:



Az előállítás lépései:

- 100,36 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$ (kalcium-azotát) feloldása 0,85 l desztillált vízben,
- 33,37 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (diammónium-foszfát) oldása 0,9 l desztillált vízben,
- a kalcium-azotát oldathoz annyi ammóniát adunk hozzá, míg a pH=11 (kb.15 ml NH_3),
- a diammónium-foszfát oldathoz 35 ml ammóniát adunk,
- a kalcium-nitrát oldatot keverő reaktorba töltjük és állandó keverés mellett rácsepegtetjük a diammino-foszfát oldatot,

Reakció paramétereit: - hőmérséklet: 20°C

- rotáció: adagoláskor 975 rot/min majd csökkentjük 550 rot/min

- idő: 20 óra

A kapott csapadékot leszűrjük, szárítószekrényben 24 órán át 105°C-on szárítjuk.

1.2 Szilíciumos hidroxapatit (HAP-Si) előállítása

Négy különböző szilícium tartalmú HAP-Si-t állítottunk elő:

- *5 %-os Hap-Si (P.I) előállítása*

- feloldunk 100g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -ot 800ml desztillált vízben+ 20 ml NH_3 (oldat 1)
- feloldunk 33.67g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ot 800ml desztillált vízben+25ml NH_3 =825ml
- a 825ml oldatot elosztjuk négy egyenlő részre= 206.25ml (oldat 2)
- 45 ml Na_2SiO_2 -ot feloldunk 100ml desztillált vízben = 145 ml
- a 145 ml oldatot is négy részre osztjuk $145/4 = 26$ ml (oldat 3)
- csepegtető tölcserbe teszünk 206,25 ml (oldat 2) + 26 ml (oldat 3) és rácsepegtetjük az az első oldatra (oldat 1).

- *5%-os HAP-Si (P.I.1) előállítása*

- a munka menete az előbb leirt módszer alapján történik,
- 109.17g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 850ml desztillált víz + 20 l NH_3
- 33.67g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 800ml desztillált víz.+ 25ml $\text{NH}_3 = 825\text{ml}/4 = 206.25\text{ml}$
- 45ml Na_2SiO_2 + 100ml desztillált víz = $145/4 = 26\text{ml}$

- *10%-os HAP-Si (P.II) előállítása*

- 120g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 850ml desztillált víz + 20ml NH_3
- 33.67 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 800ml desztillált víz + 25ml $\text{NH}_3 = 825/4 = 206.25\text{ml}$
- 102ml Na_2SiO_2 + 100ml desztillált víz /4 = 50.5 ml

- *15%-os HAP-Si (P.III) előállítása*

- 131.72g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 850ml desztillált víz +20ml NH_3
- 33.67g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ +800ml desztillált víz +25ml $\text{NH}_3 = 825/4 = 206.25\text{ml}$
- 162 ml SiO_2 +100ml desztillált víz = $262/4 = 65.5$ ml

2. Anyagjellemzési módszerek

Az előállított anyag vizsgálatára és jellemzésére a következő módszereket és készülékeket használtuk:

2.1 Örlés

Az előállított és megszáritott anyag előkészítésének első lépése a kísérletre a darabos anyag porítása. A malom egy forgó henger, melynek tégelyébe belehelyezzük az őrlendő anyagot és meghatározott tömegű azonos átmérőjű (kb. 1,5 cm) őrlőgolyókat. Forgatás következtében a golyóknak az anyaggal és a tégely falával történő ütközései idézik elő az őrlést. Az őrlést *Pulverisette 6* golyósmalomban végeztük, kétszer 30 percet melynek során 1mm alatti szemcseátmérőjű terméket állítottunk elő.

2.2 Szitálás

A szitálás az anyag szemcseméret szerinti elválasztási művelete. Erre a célra *Easy Sieve Retsch AS200* vibrációs szitát használtunk, amely a szitafenek és négy vízszintesen, egymás felett elhelyezkedő szitából áll. Mindegyik részecskeméretnek megfelel egy szita, amelyeknek különböző porozitása van. A gyors vibrálás következtében a szitanyílásnál kisebb átmérőjű szemcsék áthaladnak a szitán, míg a nagyobbak visszamaradnak. Az anyagot 1, 2, és 3 amplitúdón 2x12, 2x12 és 12 percet szitáltuk. Ennek eredményeként öt különböző szemcseméretű anyagot kaptunk: $>180\mu\text{m}$, $>90\mu\text{m}$, $>63\mu\text{m}$, $<45\mu\text{m}$ és $>45\mu\text{m}$.

2.3 Infravörös spektroszkópia (IR)

Az infravörös spektroszkópia már régóta az egyik leghatásosabb módszer szerves és szervetlen anyagok számos tulajdonságának vizsgálatára. A spektrumból az anyagban lévő kötésekre, funkciócsoportokra lehet következtetni. Az előállított anyagot IR spektroszkópiai vizsgálatnak vettük alá, hogy megállapítsuk tartalmaz-e szennyeződések. Általánosan alkalmazott eljárás a szilárd halmazállapotú mintáknál a pasztilla technika [8]. Achát mozsárban finoman elporított mintát KBr-al összekeverjük, evakuált edényben nagy nyomáson (kb. 7000 bar), hidraulikus présgépen lapos korongokká, pasztillává sajtoljuk. Nagy nyomáson a KBr plasztikussá válik beágyazza a vizsgálandó anyagot, a sajtolás végeztével áttetsző, infraáteresztő pasztillává válik. A kapott pasztillát két küvetta

lap közé helyezzük és beletesszük egy számítógéppel összekötött spekrométerbe, *Jasco FT/IR-615*. A mérés 10-15 percig tart, a kapott spektrumból az anyag szerkezetére, az anyagban lévő kötésekre, funkciós csoportokra lehet következtetni. A pasztillázó anyag általában spektráltiszta, jó minőségű, száraz KBr. A régebbi KBr-ot 110-140°C hőmérsékleten szárítószekrényben kell szárítani és exsikkátorban tárolni. Háttérképezésekhez mindig az aznap használt KBr-ból készítünk összehasonlító pasztillát.

2.4 BET

A minta fajlagos felületét és a pórusméret eloszlását nitrogén adszorpciós izoterma felvételével határozzák meg. A méréseket alacsony hőmérsékleten a cseppfolyós nitrogén forráspontján (-198°C-on) és 1 bar alatti nyomáson végzik. Mérés előtt a mintát gáztalanítják. A fajlagos felületet valamely gáznak a szilárd minta felületén létrejött fizikai adszorpciója és a felületen monomolekuláris réteget képező az adszorbeált gáz mennyisége kiszámítása alapján határozzák meg BET (Brunauer, Emmett és Teller elmélete) módszerrel.

2.6 SEM (Pásztázó elektronmikroszkóp)

Az anyag morfológiáját, felszínét *Philips XL30 ESEM-FEG* típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Alapját a televíziós elv képezi, lényege hogy az adott anyagot vékony pásztázó sugárral soronként képpontokra bontja. Az egyik leghatékonyabb nagyítási tartományt átfogó eszköz, 20-60000-szeres nagyításra alkalmas. Meghatározható a részecske formája, struktúrája, külső és belső felülete, keresztmetszete, a pórusok nagyságának eloszlása. Megállapítható az is hogy mennyire kemények, durvák a molekulák.

2.7 Coulter-counter módszer

Coulter-counter módszerrel igen finom szemcsék mérete határozható meg, melynek mérési tartománya 0,01-300 µm. Lézerdiffrakciós technológiával működő berendezés, melynél a monokromatikus lézerfényt egy speciálisan kialakított kvarckristály biztosítja. A berendezés egy vagy két, eltérő hullámhosszú lézerfényt (pl. kék és piros) bocsát ki a híg szuszpenziót tartalmazó tégelyre, majd az áteső szórt fényt egy érzékelő lencserendszerrel

gyűjtik és analizálják. Működési elve a szuszpenzióban lévő részecskének a nem abszorbeált fény erősségének a mérésén alapszik. A híg szuszpenziót egy szűk, két elektródával ellátott kapillárison kell átvezetni.

A mérendő anyagot szuszpenzió formába kell adagolni a Coulter-counter készülék (*Shimadzu SALD-7101*) mérőcellájába, ahol a minta ultrahanggal van diszpergálva és a szuszpenziós közeg kétszer desztillált víz. Addig kell adagolni a mintát amíg a gép kimutatja, hogy elérte a méréshez szükséges abszorbanciát. A készülék az eredményeket egy interface-en keresztül a számítógépbe továbbítja, ahol egy program segítségével kiszámítható az átlagos részecskeméret.

3. Szorpciós mérések

3.1 A berendezés leírása:

Az elektródpotenciál mérésére egy Digitronix DXP-2040 potenciómétert használtunk, melyhez hozzákapcsoltunk, mint munka elektród egy *TACUSEL PCU 2M* kadmium szenzort és egy referencia elektródot (KNO_3). Mértük a feszültséget a két elektród között.

A minta pH-ját digitális pH mérővel mértük (pH Electrode SenTix 41-3), mely egy vékonyfalú üvegmembrán és az oldat H^+ ionjaival ioncserét alakít ki.

Elektrokémiai cellaként egy dupla falú üvegereaktort használtunk, melynek állandó hőmérsékletét egy *Falco FA-90* típusú termosztát biztosította.

A kísérletre felhasznált anyagokat egy *Falco F-20* típusú mágneses keverővel kevertük.

3.2 A munka menete

Kalibrálás

A szorpciós mérések előtt a kadmium szenzort kalibrálni kellett a kalibrációs görbe megszerkesztésének érdekében. A kalibráló görbe létrehozásához 10^{-1} koncentrációjú $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ anyaooldatot állítottunk elő, melyből 50 ml különböző koncentrációjú oldatokat készítettünk: $5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \div 10^{-7} \text{ M}$

Az oldatokat 20°C -on mágneses keverővel kevertük, miután a potenciál stabilizálódott mértük a feszültséget (mV) a két elektród között.

Grafikusan ábrázolva a oldatok koncentrációjának logaritmusát a mért feszültség (mV) függvényében megkaptuk a kalibrációs görbét.

Mérések

A termosztátot beállítottuk 20°C-ra és készítettünk 50 ml 10^{-3} M koncentrációjú kadmium-nitrát oldatot. Az elektrodpotenciál stabilizálódása után hozzáadtunk az oldathoz 0,25 g hidroxipatitot és mértük a potenciál csökkenését az idő függvényében. Nem kalcinált (HAP) és szilíciummal módosított (HAP-Si) különböző granulometriájú hidroxipatitokat

használtunk. - HAP nk>90 μ m

- HAP nk<45 μ m

- HAP-Si P.I.1>90 μ m

- HAP-Si P.I.1<45 μ m

- HAP-Si P.I.>90 μ m

- HAP-Si P.I<45 % m

- HAP-Si P.II>90 % m

- HAP-Si P.II<45 % m

- HAP-Si P.III>90 % m

- HAP-Si P.III<45 % m

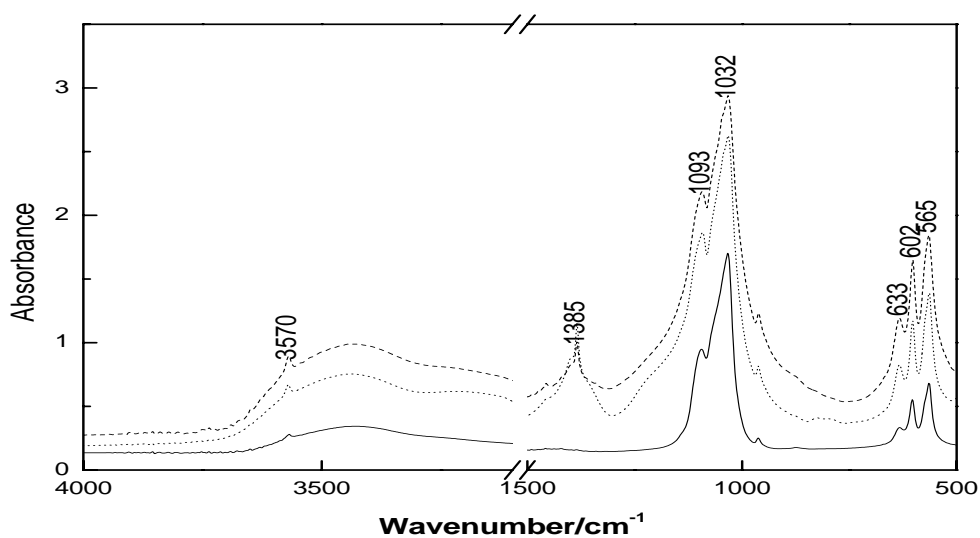
Az mérések befejezése után arra a következtetésre jutottunk, hogy a 10% Si-ot tartalmazó hidroxiapatittal (HAP-Si PII) ment végbe a legkönnyebben a reakció.

Továbbá HAP nk és HAP-Si PII adszorpcióját végeztük el $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M és 10^{-4} M koncentrációjú kadmium-nitrát oldatban, hogy összehasonlítsuk szorpciós képességüket.

Változtatva a hőmérsékletet 30, 40 és 50 °C-ra vizsgáltuk a hidroxiapatitok adszorpcióját 10^{-3} M és $5 \cdot 10^{-4}$ M koncentrációjú oldatok esetében.

4. Mérési eredmények és adatok feldolgozása

4.1 Infravörös spektroszkópia



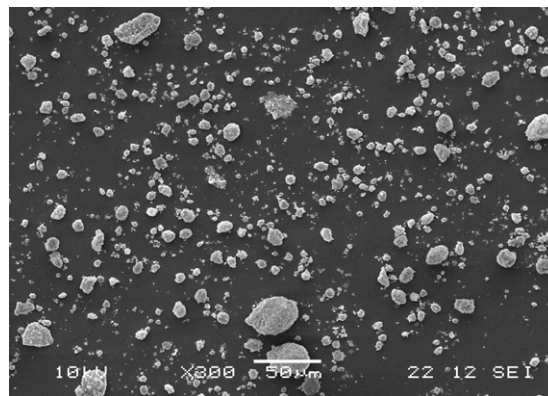
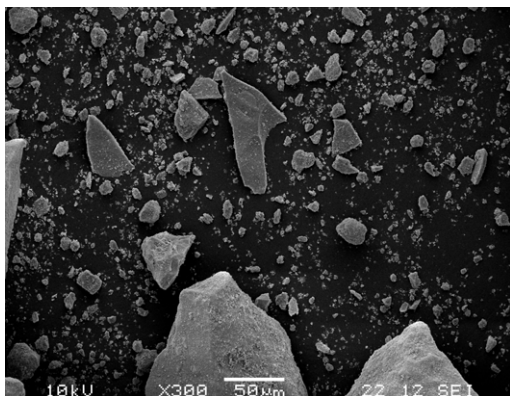
Ábra 1. 15% Si tartalmú nem kalcinált HAP-Si (.....), 15% Si tartalmú nem kalcinált HAP-Si (- - -) és nem kalcinált HAP (—)

A foszfát ion (PO_4^{3-}) a hidroxiapatitban a legnagyobb abszorbanciával rendelkező legfőbb molekulafajta, mely 900 és 1200 cm^{-1} közötti hullámszám tartományban, ad spektrumot. A

$\nu_1 = 1093 \text{ cm}^{-1}$ és a $\nu_2 = 1032 \text{ cm}^{-1}$ a P-O szimmetrikus és antiszimmetrikus vibrációs

vegyértékrezgésre utal [13]. Összehasonlítva a nem kalcinált hidroxiapatit és a szilíciumos hidroxiapatit spektrumát látható hogy a szilícium beépülése a HAP rácsba a tetraéderez

PO_4^{-3} csoport deformáció növekedését idézi elő. A 3570 cm^{-1} hullámhossz a Si-OH



kötésnek míg a spektrumon nem látható 1040 cm^{-1} érték a Si-O-Si kötésnek tulajdonítható. **Ábra 3.** nem kalcinált HAP

A tipikus $565, 602, 633\text{ cm}^{-1}$ csúcsok a foszfát ionban az aszimmetrikus P-O vegyértékrezgéseket jelölik. Az 1385 cm^{-1} csúcs megjelenését a szerves nitrát szennyeződések okozzák [14].

4.3 SEM

Ábra 2. 10%-os nem kalcinált HAP

A fenti SEM képeken láthatók a morfológiai különbségek a HAP-Si és a HAP között. A szilíciumos hidroxipatitnál a szemcsék durvábbak, kompaktabbak és nagyobbak az aggregátumok. A hidroxipatit esetében kisebb, finomabb szemcsék láthatók, nagyobb a homogenitás.

4.3 BET

Az alábbi táblázatban a különböző szemcsék fajlagos felülete van feltüntetve, és látható, hogy a szilíciumos hidroxipatitnak sokkal nagyobb a felülete a HAP-hoz képest. Legnagyobb felülettel a HAP-Si 10% rendelkezik.

1.táblázat

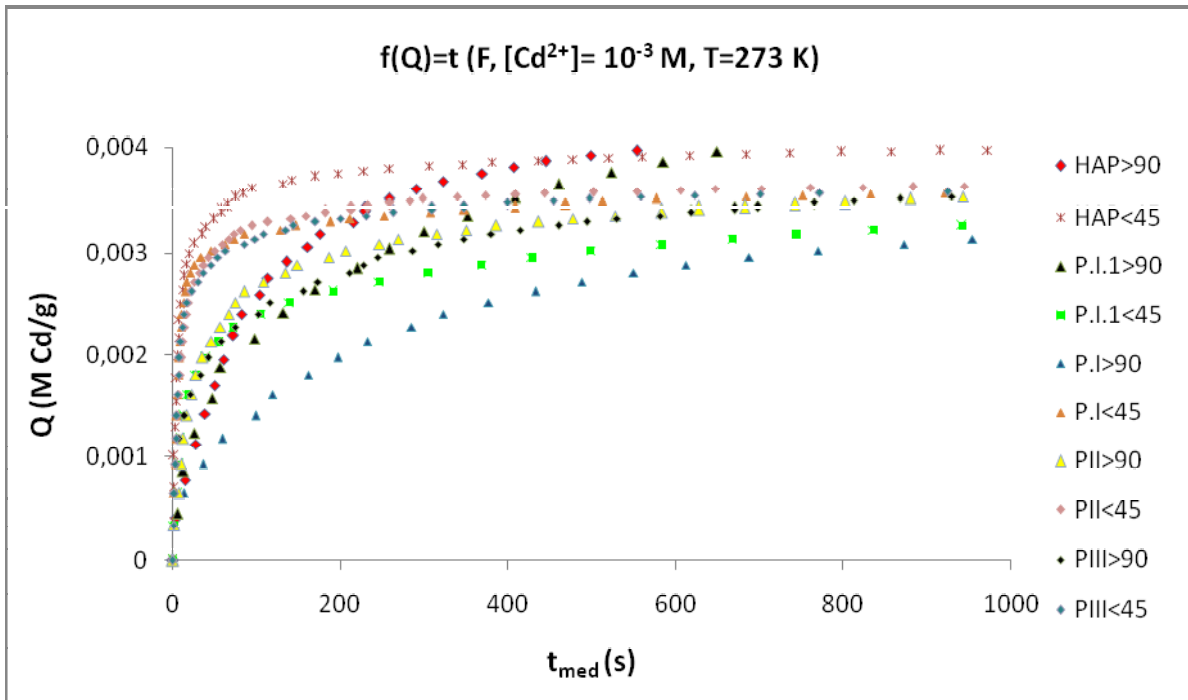
Anyag	Fajla
	m ² /g
HAP nc>90	54,3769
HAP nc<45	73,6811
HAP-Si nc 10% >63	<u>120,9163</u>
HAP-Si nc 5% <45	89,7856
HAP-Si 10% nc>45	<u>124,3709</u>
HAP-Si 15% nc<45	87,7182

A 2.táblázatban a hidroxiapatit szemcsék porozitása figyelhető meg, melyen nagyon jól látszik, hogy a szilíciumos hidroxiapatit porozitása sokkal nagyobb mint a hidroxiapatité. A legnagyobb specifikus felülettel rendelkező HAP-Si 10% porozitása kétszer nagyobb a többihez képest

2.táblázat

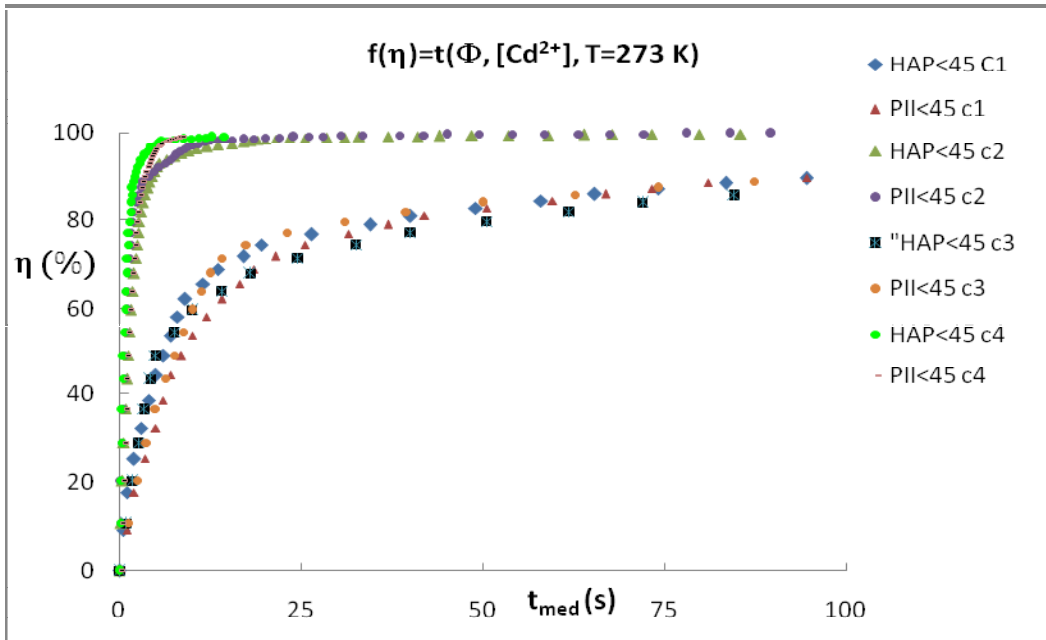
Anyag	Átlag porozitás
	mL/g
HAP nc>90	0,1483
HAP nc<45	0,24025
HAP-Si nc 10% >63	<u>0,4132</u>
HAP-Si nc 5% <45	0,2765
HAP-Si 10% nc>45	<u>0,4562</u>
HAP-Si 15% nc<45	0,2512

4.4 Ábrázolások



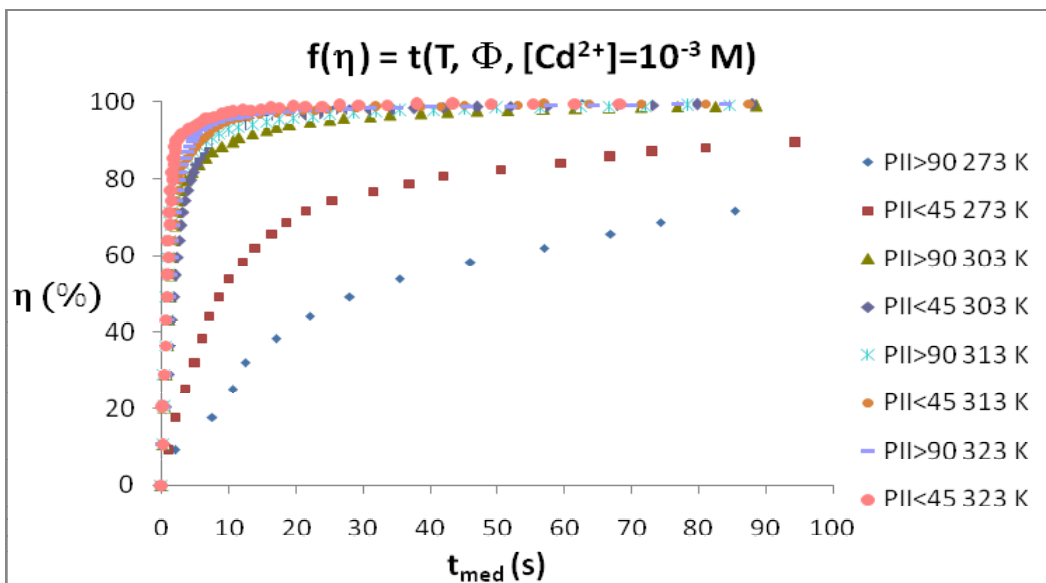
ábra 4. Ábrázolva van az idő függvényében különböző granulometriájú HAP-Si 10% és HAP adszorpciós képessége (Q) 10^{-3} M kadmium oldatban 20°C -on.

Az ábrán látható hogy a kisebb szemcseméretű sziliciumos hidroxiapatitnak van (PII<45) időben a legjobb szorpciós képessége.



ábra 5. $c_1=10^{-3}$ M, $c_2=5 \cdot 10^{-4}$ M, $c_3=5 \cdot 10^{-3}$ M, $c_4=10^{-4}$ M

Ábrázolva különböző koncentrációkon a HAP-Si 10% és HAP adszorpciós hatásfoka és látható, hogy a kisebb koncentrációjú oldatban megy a legjobban a szorpció és a sziliciumos hidroxiapatitnak van a legjobb szorpciós hatásfoka.



ábra 6. HAP-Si 10% adszorpciós hatásfokának ábrázolása különböző hőmérsékleteken
Az ábrán látható hogy a hőmérséklet növelésével nő a szorpció hatásfoka. A legnagyobb hőmérsékleten és a kisebb szemcseméretű anyaggal megy végbe legkönnyebben a szorpció.

Következtetések:

1. A legjobb szorpciós képességgel a HAP-Si 10% bizonyult mivel ez rendelkezik a legnagyobb fajlagos felülettel és porozitással.
2. Szilícium hozzáadásával megváltoznak a hidroxiapatit mechanikai tulajdonságai, ahogy a SEM képek is mutatják a HAP-Si szemcsék nagyobbak, durvábbak, szögletes formájúak a HAP-hoz képest, melyek gömb alakú, finom szemcsék.
3. A Coulter-counter mérések azt mutatták, hogy szilíciumos hidroxiapatit részecskemérete kisebb, mint a HAP mérete.
4. A HAP-Si nehezebben őrlődött mint a HAP, mivel a szemcsék durvábbak, keményebbek..
5. A szorpció hatásfoka minden koncentrációnál elérte a 99,99%-ot, a híg oldatok gyorsabban míg a koncentrált oldatok lassaban érték el.
6. A hőmérséklet növekedésével a szorpció gyorsabban ment végbe
7. Minél kisebb a szemcseméret annál könnyebben megy végbe a szorpció.
8. Tehát a kadmiummal szennyezett víz tisztítására a legjobb szorpciós képességgel rendelkező, legkisebb granulometriájú szilíciumos hidroxiapatit (HAP-Si 10%) bizonyult a legjobbnak.

Bibliográfia:

1. Dr. Velich Norbert, Az osteosynthesishez alkalmazható Ti lemezek felületének mobilitása anódos és termikus oxidációval, 2003
2. D. M., D. B, E. C., Cadmium fixation by syintetic hydroxiapatit in aqueos solution – Thermal behavior, *Journal of Hazardous Matarials A137* 453-460 (2007)
3. W. Zeng, X. Li, Qi Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueos solution by carbonate haydroxylapatite derived from eggshell waste, *Journal of Hazardous Materials 147*, 534-539 (2007)
4. J.H. Lee, K.S. Lee, J.S. Chang, W.S. Cho, Biocompatibility of Si-Substitued Hydroxyapatite, *Key Engineering Materials Vols. 254-256 (2004) pp 135-138*
5. D. Marchat, D. Bernache-Assollant, R. Alshukry, E. Laborde, Cadmium Uptake by Synthetic Hydroxyapatite in Aqueous Solution, *Key Engineering Materials Vols 264-268 (2004)*
6. A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini, Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) by solution by sorption on hydroxyapatite, 2007
7. G. Lusvardi, G.Malavasi, L.Menabue, M.Saladini, Removal of cadmium ion by means of syntetic hydroxyapatite, *Waste Manegement 22*

8. Bódis Jenő, A szerves kémia alapjai, 2006
9. S.H.J., B.G.M., Y.G.J, W.S.L, Removal of lead ion sin aqueus solution by hydroxiapatit/polyutran composite foams, 2007
10. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, T. Ishikawa, Ion-exchange of magnesium-calcium hydroxiapatit solid solution particles with Cd^{2+} ion, 2007
11. Gibson, I. R, Best, S. M, Bonfield, Chemical characterization of silicon-substituted hydroxiapatit, 1999
12. Sergey Dorozhkin, Oguzhan Gunduz és Faik N. Oktar Moscow, Russia, The differces between the direct and sol-gel synthese of silicon-contained calcium phosphates
13. W. Hedzelek, R. Wachowiak, A. Marcinkowska, L. Doszka, Infrared spektroszcopyc identification of chosen dental materials and natural tuth, 2008
14. E. Bogya, R. Barabás, A. Csavdári, V. Dejeu, I. Baldea, Hydroxiapatit modified with SiO_2 used in retaining processes of Cu^{2+} ions, 2009
15. R. Fábrián, A hidroxipatit biokerámiák tulajdonságainak modositása F^- -ionokkal történő helyettesítéssel, Doktori dolgozat, 1999
16. I.S., A. Onjia, J.M., S.R. , Comparison of hydroxiapatit sorption properties towards cadmium, lead, zinc and strontium ions, 2005