

XII. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia
Kolozsvár, 2009. május 15-17.

BABEŞ-BOLYAI
TUDOMÁNYEGYETEM
KÉMIA ÉS VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR

Antocianinok adszorpciója hidroxipatit alapú anyagokra

Vezetőtanár:
Dr. Ing Barabás Réka, Adjunktus

Szerző:
Czikó Melinda
IV év vegyész mérnöki

2009
KOLOZSVÁR

Bevezető

Az apatit egy foszfát, ásvány, mégpedig foszforsavas mész vagy fluór, vagy klór tartalommal. Az apatit hatszöges rendszerben kristályosodó, foszfortartalmú magmás kőzetekben előforduló, színtelen vagy enyhén színezett ásvány. Az apatitot régebben fluoritnak, aquamarinnak, krizolitnak, turmalinnak tartották és csak 1776-ban ismerte fel Born, hogy külön ásvány, azért kapta az apatit nevet apataein (görög) amely jelentése csalni [1].

A bioanyagok olyan anyagok melyeket használhatunk bizonyos testrészeink pótlására. A csontok teljes vagy részleges pótlása nem egy ismeretlen terület hiszen már időszámításunk előtt is használtak bronzot és rézet a csontos részek összekapcsolására. A csontok pótlására alkalmasak az apatitok, melyek a foszfor legfontosabb ásványai, hiszen a csontokat is legnagyobb részt hasonló foszfáttartalmú vegyületek alkotják.

Az apatitok a foszfor legfontosabb ásványai, melyeket széles körben alkalmazhatok különböző területeken használnak fel.

Az apatitok felhasználása régebbi felhasználási területei mint kompakt biokerámiák (implantátumok), porózus biokerámiák, tömítőporok (fogászat), implantátumok bevonata.

Az apatitok és a különböző adalékanyagokkal (Si, Cu) módosított apatitok új alkalmazási területei:- Gyógyszeralapú vegyületek hordozójaként

- Róvarirtó szerek, műtrágya alapú hordozójaként

- Vízisztításban alkalmazott töltelékanyagként

A dolgozat célja: az antocianin adszorpciójának tanulmányozása hidroxipatitra és szerkezetileg módosított (szilíciummal és rézzel) apatitokra. Ennek érdekében meghatározzuk adszorpciós kinetikát, az adszorpciós kapacitást növeljük különböző adalékanyagok bevitelével az apatitok kristályszerkezetébe. A hidroxipatit alapú anyagok közül azért használunk szilíciummal és rézzel módosított apatit, hogy növeljük az adszorpciós kapacitást. Azért van szükségünk a módosított HAP-ra mert ha Si-mal módosítjuk, megnöveljük annak fajlagos felületét, így jobb lesz az abszorpciós képessége, és rézzel pedig feltehetően megnő az aktív centrumok száma.

Az antocianinok a flavonoidok csoportjába tartozó egészséges növényi eredetű tápanyagok. Az antocianin (antioxidáns) tágabb értelemben növényi színanyagok, szűkebb értelemben pedig általában a vegyhatás változására, színváltozással reagáló kék-, ibolya- és

vörösszínű anyagokat sorolják ide. Az antocianinok mindig tartalmaznak egy szénhidrát-molekulát, míg az az antocianidinekből ez hiányzik. Az antocianinok fő hatása a szabadgyökök semlegesítése, tehát hatékony antioxidánsok, védő hatást fejthetnek ki az érfalakra, és lassíthatják az öregedési folyamatokat.

1. Apatitokról általában

Apatitoknak nevezzük mindazokat az anyagokat melyek $M_{10}(ZO_4)X_2$ általános képlettel rendelkeznek.

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

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

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

Az apatit a foszfor legfontosabb ásványa. Az apatit összetétele alapján kalcium-foszfát és kalcium-fluorid szilárd oldatának tekinthető, a valóságban azonban kristályos, Ca^{2+} , PO_4^{3-} és F^- ionokból álló termék, melynek a $Ca_5[(PO_4)_3F]$ összegképlet felel meg. A hatszögös rendszerbe tartozó kristályai térrácsában a tetraéder alakú PO_4^{3-} ionok között Ca^{2+} és F^- ionok helyezkednek el, de az utóbbit OH^- vagy Cl^- ionok helyettesíthetik. De nemcsak ezek az ionok helyettesíthetők hanem a kalcium ion is helyettesíthető különböző fémionokkal.

Így három típusa ismeretes: a –fluorid (F^-), a hidroxid (OH^-) és a klór ($Ca_5(PO_4)_3Cl$). (4)

A *hidroxiapatit*. ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) egy bioanyag ami a fő szervesetlen alkotója a csontoknak és a fogaknak ezért fontos a biológiai és fizikai-kémiai tulajdonságainak feltárása. A hidroxiapatitok nagyon fontos szerepet játszanak a gyógyászatban. A HAP jelentős mértékben felhasználható implantátumként vagy csonthosszabításra. A bioaktivitás jelentős mértékben függ számos fizikai és kémiai tényezőtől.

Nagyon fontos apatit fajta a *szilíciumos hidroxiapatit*. A szilíciumnak nagyon fontos szerepe van a csontváz fejlődésében. Az első utalások a szilícium élettani szerepére **Carlisle** aki bejelentette, hogy a szilícium jelen van a csontok kalcifikálódásának korai szakaszában. Hasonló tanulmányt tett közé **Schwarz** és **Milne** rámutattak a szilícium hiányosága koponya deformációt okoz., ez rámutatott a szilícium bevitel és a csontok mineralizációja közötti összefüggésre. Sok modern bizonyíték megtalálta a szerepét a szilíciumnak a csontok metalizmusában (anyagcseréjében) ami arra sarkall minket, hogy használjunk minél több szilíciumban gazdag anyagot (bioaktív üveget) ezek tartalmazhatnak akár 30-50% SiO_2 -ot is. A bioaktivitása ezeknek a SiO_2 -ban gazdag képződményeknek összefügg a SiO_2 és a Si szerepével a felület reakcióiban. Miután a Si és a SiO_2 megerősítik a bioaktivitást a üveg alapú anyagoknál, ezért a Si megerősíti a hidroxiapatit bioaktivitását is miután beépül a hidroxiapatit szerkezetébe [2].

A szilíciumos hidroxiapatit képlete a következő $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ($x=0-1$).

A HAP jelentős mértékben felhasználható implantátumként vagy csontpotlásra. A bioaktivitás jelentős mértékben függ számos fizikai és kémiai tényezőtől. Hidroxiapatit (HAP), a trikalciumfoszfát és kalciumhidroxid dupla sója, melynek hasoló a szerkezete a fluorapatitével $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. A következő a képlettel rendelkezik $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. A molekulatömege 502.31 g/mol. Megtalálhatjuk színes, fehér, szürkés, sárga és sárgás zöldes formában.

Az apatitok két nagy csoportba oszthatók:

- *Primer* eredetű apatitok, melyek kristályos szerkezete szabad szemmel vagy mikroszkóppal felismerhető. A legtöbb magmatikus kőzetben primer ásványként fordulnak elő.

- *Szekunder* eredetű apatitok, más néven foszforitok, melyekre a mikrokristályos szerkezet jellemző. Foszfor tartalmuk 30-40% P_2O_5 .

A hidroxiapatit és különböző apatitok kristályszerkezete hexagonális [3].

ORLOVSKII *et al.*

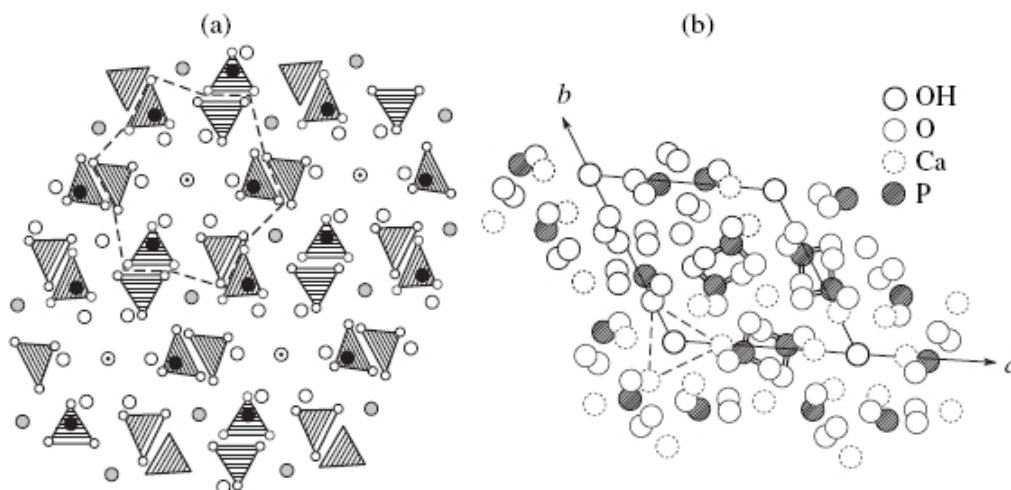


Fig. 1. (a) Atomic structure of HA and (b) its projection along the *c* axis.

2. Adszorpció

Az adszorpció sebessége a felületi borítottság változásának sebessége. Ezt a relatív borítottságot időbeli változásának megfigyelésével határozható meg. A megkötődés lehet fizikai jellegű (a Jan Diderik van der Waals Nobel-díjas fizikusról elnevezett ún. van der Waals-erők hatására létrejövő tapadás), vagy kémiai jellegű adszorpció esetében kemoszorpcióról beszélünk. Kemoszorpció során az adszorbeált molekulában az atomok közötti kötésviszonyok megváltoznak [4].

Mivel az adszorpció felületi jelenség, ezért a gázok, gőzök, folyadékok számára a nagy aktív felületű vagy kis részecskeméretű (pl. porózus) anyagok a jó adszorbensek. Ilyen pl. az aktív szén. Az adszorbens bizonyos idő után telítődik. Ezért az adszorpció szűrőberendezések (pl. gázálarok, olajsűrők) betéteit meghatározott használati idő után cserélni kell. Az adszorpciót hőfelszabadulás, az adszorpció hő kíséri [5].

Az adszorpció jelentősége mint a technikában mind a biológiában rendkívül nagy. Mennyiségi kifejezésre az egységnyi mennyiségű adszorbens által megkötött anyagmennyiséget szokták megadni: $\frac{x}{m}$ ahol x-megkötött anyagmennyiség, m pedig az adszorbeálódó anyag mennyiségét tömegegységben kifejezve. A fajlagos adszorpció gázoknál az adszorbeálódó komponens parciális nyomásától, oldatoknál pedig annak koncentrációjától függ. Az adszorbeált anyag eltávolítható különböző oldószerek segítségével, melegítéssel vagy vízgőzzel való kezeléssel, gázoknál parciális nyomás csökkentésével. Ez a deszorpció folyamata.

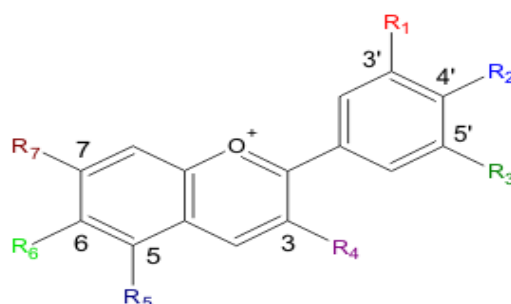
Az adszorpciónak sok gyakorlati alkalmazása van. Felhasználható gáz és folyadékkeverékek komponenseire való szétválasztásával, folyadékoknak gázokból való nyerésére és gázoknak valamint folyadékoknak a tisztítására [6].

3. Antocianinok

Az antocianinok a növényekben és a gyümölcsökben előforduló antioxidáns tulajdonsággal rendelkező anyagok.

Az antocianideknek a fő hatásuk a szabadgyökök semlegesítése, tehát hatékony antioxidánsok. Védő hatást fejthetnek ki az érfalakra, és lassíthatják az öregedési folyamatokat.

Az antocianidinek nem tartalmaznak cukoregységeket. Sóknak tekinthetők, a kation alapváza a flaviliumion, ez a pririliumionból vezethető le, egy benzolgyűrű hozzáillesztésével (ez a kromiliumion), majd a hozzáillesztett benzolgyűrűn az egyik hidrogénatom fenilcsoportra van kicserélésével. Az antocianidinek a flavilium származékai, benne egyes hidrogénatomok hidroxicsoporttal vagy metoxicsoporttal vannak szubsztituálva [8].



1. **Ábra:** az antocianinok szerkezeti képlete

| Antocianidin | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ |
|--------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Aurantidin | -H | -OH | -H | -OH | -OH | -OH | -OH |
| Cianidin | -OH | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH |
| Delphinidin | -OH | -OH | -OH | -OH | -OH | -H | -OH |
| Europiridin | -OCH ₃ | -OH | -OH | -OH | -OCH ₃ | -H | -OH |
| Luteolidin | -OH | -OH | -H | -H | -OH | -H | -OH |
| Pelargonidin | -H | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH |
| Malvinidin | -OCH ₃ | -OH | -OCH ₃ | -OH | -OH | -H | -OH |
| Peonidin | -OCH ₃ | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OH |
| Petunidin | -OH | -OH | -CH ₃ | -OH | -OH | -H | -OH |
| Rosinidin | -OCH ₃ | -OH | -H | -OH | -OH | -H | -OCH ₃ |

1. **Táblázat** az antocianin szerkezetében előforduló funkciós csoportok

Ebben a táblázatban láthatjuk az antocianin szerkezetében előforduló funkciós csoportokat. Az antocianinok két különböző elemből épülnek fel. Az egyik egy antocianidin, ami már eleve is színes, és az antocianidinhez egy vagy két cukorrész kapcsolódik, a cukorrész önmagában színtelen. A szénhidrátok antocianidinhez glikozidkötéssel kapcsolódnak. Az

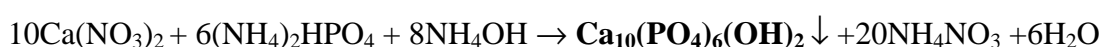
antocianinekben található cukrok az elterjedt szénhidrátok közé tartoznak például D-glükóz, D-galaktóz, L-ramnóz. Az antocianinek közé tartozik például a cianin, amelynek antocianidin része a cianidin, és a cianidin a 3-as és az 5-ös helyzetű hidroxilcsoportjával létesít kötést két molekula glükózzal [9].

II. Gyakorlati rész

A dolgozat célja: mint azt mára bevezető részben is említettem azt tűztem ki célomul, hogy az antocianin adszorpciójának tanulmányozása hidroxipatitra és szerkezetileg módosított (szilíciummal és rézzel) apatitokra, adszorpciós kinetika meghatározása, adszorpciós kapacitás növelése különböző adalékanyagok bevitelével az apatitok kristályszerkezetébe.

1. Apatitos anyagok előállítása

A hidroxipatit előállítására a csapadékos módszert használtuk és a következő reakció játszódik le:



Amit úgy valósítunk meg, hogy előállítotunk kétféle oldatot

- **100,36g** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (kalcium-azotát) feloldottunk **0, 85 l** desztillált vízben,
- **33,37g** $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (diamino-szulfát), feloldottunk **0, 91 l** desztillált vízben.

A kalcium-azotáthoz adtunk NH_4OH -t a 11-es pH beállításáig ezt pH papírral ellenőrzöm .

A $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -os oldatához adtunk hozzá kb. 35ml NH_4OH -t a megfelelő **11-es pH** beállításáig. Az első oldatot egy keverős reaktorba töltötük és állandó keverés mellett belecsepegtetük a második diamino-foszfátos oldatot. Az adagolás alatt a keverés erőssége **975 fordulat/perc** .

Miután befejeztük az adagolást állandó keverés mellett hagytuk **20 órát** a reakció lefolyni **450 fordulat/perc** keverés mellett.

A 20 óra után a keletkező fehér csapadékot leszűrtük majd szárítottuk, szárítószekrényben **105°C** hőmérsékleten.

Az így keletkezett fehér törékeny szilárd anyagot golyós malomban megőröltük majd megszitáltuk, hogy a különböző méretű szemcsék szétválasztása érdekében.

A szilíciumos hidroxipatit (Hap-Si) közül különböző mennyiségű szilíciumot tartalmazó Hap-Si-t állítunk elő.

- 5 %-os Hap-Si (P.I)előállítása:

1. Egy pohárba teszünk 100g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +800ml desztillált vizet+ 20 ml NH_3

2. Egy másik pohárba felodunk $33.67\text{g}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 800\text{ml}$ desztillált vizet + $25\text{mlNH}_3 = 825\text{ml}$

- 825ml felosztjuk négy egyenlő részre = 206.25ml

3. $45\text{ ml Na}_2\text{SiO}_2 + 100\text{ml}$ desztillált víz = $145\text{ ml} / 4 = 26\text{ml Na}_2\text{SiO}_2$ oldat

A cseppegtető tölcsérbe tettük 206.25ml (2. oldat) + 26ml (3. oldat) és adagoltuk az 1-es oldatra és ezt megismétlem négyszer fél óránként. Nyolc órán át kevertük majd leállítotuk a keverést és hadjuk egy éjszakán átmit csinálni hagytuk egy ejjelen át állni majd leszűrtük és szárítottuk 105 C° -on 24 órát.

➤ 5%-os HAP-Si (P.I.1) előállítása:

A munka menetének leírását láthatjuk a P.I-es HAP-Si előállításánál.

1. $109.17\text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 + 850\text{ml}$ desztillált víz + 20 ml NH_3

2. $33.67(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 800\text{ml}$ desztillált víz. + $25\text{ ml NH}_3 = 825\text{ml}/4 = 206.25\text{ml}$

3. $45\text{ml Na}_2\text{SiO}_2 + 100\text{ml}$ desztillált víz = $145/4 = 26\text{ml}$

➤ 10%-os HAP-Si (P.II) előállítása:

1. $120\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2 * 4.5\text{ H}_2\text{O} + 850\text{ml}$ desztillált víz + 20ml NH_3

2. $33.67(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 800\text{ml}$ desztillált víz + $25\text{ml NH}_3 = 825/4 = 206.25\text{ml}$

3. $102\text{ml Na}_2\text{SiO}_2 + 100\text{ml}$ desztillált víz / $4 = 50.5\text{ ml}$

Négy pohárba szétosztjuk a $206.25\text{ml} + 50.5\text{ ml}$ egy cseppegtető tölcsérbe tesszük és fél óráig adagoltuk. Miután befejeztük az adagolást 8 óráig hagytuk keverni. A kapott anyagot leszűrtük majd szárítottuk 24 órán át 105C .

➤ 15%-os HAP-Si (P.III) előállítása

1. $131.72\text{gCa}(\text{NO}_3)_2 + 850\text{ml}$ desztillált víz + 20ml NH_3

2. $33.67(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 800\text{ml}$ desztillált víz + $25\text{ml NH}_3 = 825/4 = 206.25\text{ml}$

3. $162\text{ ml SiO}_2 + 100\text{ml}$ desztillált víz = $262/4 = 65.5\text{ ml}$

Négy pohárba $206.25\text{ml} + 65.5\text{ml}$ cseppegtető tölcsérbe tettük és félóráig adagoltuk, miután befejeztük az adagolást 8 órán át kevertük majd szűrtük és szárítottuk 24 órán át 105C°

Rezes hidroxipatit HAP-Cu előállítása a réz hidroxipatitra történő adszorpcióján alapul. A HAP-Cu előállításához 10^{-4} és a $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l koncentrációjú réz-nitrát oldatot használtunk. Kimértünk $1,5\text{g P.II } \Phi > 63\mu\text{m}$ nagyságú HAP-Si és $300\text{ ml } 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l koncentrációjú réz-nitrát oldatot vagy 10^{-4} mol/l koncentrációjú réz-nitrát oldatot, állandó keverés mellett beleöntöttük a HAP-Si -t az oldatba és kevertük fél órán át, hogy teljesen végbemenjen az

adszorpció. Ezután ledekantáltuk és szárítóba tettük, miután megszáradt összemozsaráltuk és egy kék finom port kaptunk [10].

Esetünkben az *antocianin előállítása* céklából történik. Először a céklát apró darabokra vágjuk majd 10 percig főzzük. A főzés után lecentrifugáljuk és adunk hozzá ólom-acetátot, az így keletkező csapadékot leszűrjük. A csapadék tartalmazza az antocianinokat, míg a szűrletben távozik a betaint. A csapadékot feloldjuk vízben majd adunk hozzá egy kis kénsavat, a megfelelő kémhatás elérése miatt, és hadjuk állni egy napot, egy nap után használhatjuk az adszorpcióhoz.

Kimérek 0,2g hidroxipatit alapú anyagot amit beleöntök egy 25 cm³ lombikba és ráöntök 3,5%, 4,5% vagy 5,5%-os antocianin oldatot. Az antocianint előzőleg

2. Az anyag jellemzésére használt módszerek

2.1 Infravörös spektroszkópia (IR)

A infravörös spektroszkópiát az anyagok szerkezetének vizsgálatára használják.

A szilárd anyagot egy inert anyaggal kezeljük (kálium -bromiddal). A spektroszkopiai tisztaságú vízmentes kálium-bromid vákumban, nagy nyomáson átlátszó tablettává préselhető. A jól elporított anyagot összekerjük a kálium-bromiddal és együtt préseljük [11]. Ezután ezt a pasztillát beteszük két üveglemez közé és mérjük a jelét az IR készülékkel, félautomatikus tartományban. Majd 10-15 perc elteltével leolvassuk a számítógépen megjelent jelet. Az IR spektroszkopiás vizsgálatot azért végezzük, hogy megállapítsuk, hogy a Hap helyett még valamilyen melléktermék jelen van-e.

IR spektroszkopiás mérést végzünk a következő anyagok esetében:

- Nem kalcinált hidroxipatit
- Kalcinált hidroxipatit
- Nem kalcinált 5% Si-ot tartalmazó hidroxipatit (HapSi P.I)
- Nem kalcinált 10% Si-ot tartalmazó hidroxipatit (HapSi P.II)

Nem kalcinált 15% Si-ot tartalmazó hidroxipatit (HapSi P.III)

2.2 Golyósmalom

A golyósmalom főleg kemény anyagok(ércek) finom őrlésére szolgáló henger alakú munkagép, melynek falát a dörzskopásnak jól ellenálló lemezekkel vonják be. A hengeren belül nagyszámú golyó található [12]. Esetünkben alkalmazott golyósmalom porcelán golyókkal működik. A HAP őrlése 40 percig tartott míg a HAP-Si megőrlése egy órát tartott.

2.3 Szitálás

Az őrlés utána az kapott őrlött egy vibrációs szitában teszük. Ez a vibrációs szita tartalmaz négy darab különböző szemcsenagyságú szitákat.

-180 μm

-90 μm

-63 μm

-45 μm

A szitálás ideje 60 perc különböző amplitudójú rezgésen hajtunk végre

2.4 Coulter-counter módszer

Coulter-counter módszerrel igen finom szemcsék mérete határozható meg. A Coulter-counter készülékbe beleadagoljuk a szuszpenziót, a készülék egy számítógéppel van összekötve a program segítségével meghatározható a részecskék átlagos átmérője, a $d_{p\text{átlag}}$. A Coulter-counter készülékkel lemértem szuszpenzióban részecske méretét az anyagomnak és összehasonlítottam a szilárd hallmazállapotú gravimetriával.

2.5 Pásztázó elektromikroszkóp (SEM)

A pásztázó (scanning) elektronmikroszkóp alapját a televíziós elv képezi, melynek lényege, hogy egy adott tárgyat vékony pásztázó sugárral soronként képpontokra bontunk [13].

A SEM segítségével nagy felbontású képeket készíthetünk és meghatározható a részecskék mérete, az anyag porózitása, és megállapítható, hogy mennyire durvák a molekulák. A műszer nagy felbontással dolgozik.

2.6 BET specifikus felület meghatározás

A minta részecskéinek specifikus felületének meghatározására a BET módszert használják. A berendezés gáztechnológiás ahol az analízáló gáz a minta és a fekete cső közé áramlik ugyanabban az időben [14].

2.7 Spektrofotometria

Az általunk használt spektroszkópia a látható spektroszkópia, mely elektrongerjesztésen alapszik. Az elnyelt fénykvantum révén egy elektron magasabb energiaszintű pályára megy át. Ahhoz, hogy a látható tartományban mérhessünk a spektrofotométerrel ahhoz színes oldatunk kell legyen. Ez a módszer alkalmas kis mennyiségű anyag gyors, egyszerű és rutinszerű mérésére.

A spektrofotometriás mennyiségi analízisek az oldatok fényelnyelésére vonatkozó Lambert-Beer-törvényen alapszik. A fényelnyelés nagyságából az adszorbeáló komponens koncentrációjára lehet következtetni a következő képlet alapján:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l$$

Ahol: A-abszorbancia vagy optikai sűrűség

I_0 -belépő fénysugár intenzitása

I-kilépő fénysugár intenzitása

c-koncentráció (mol/l)

l-oldat vastagsága (cm)

ε -moláris abszorptivitás

$$\varepsilon = a * M$$

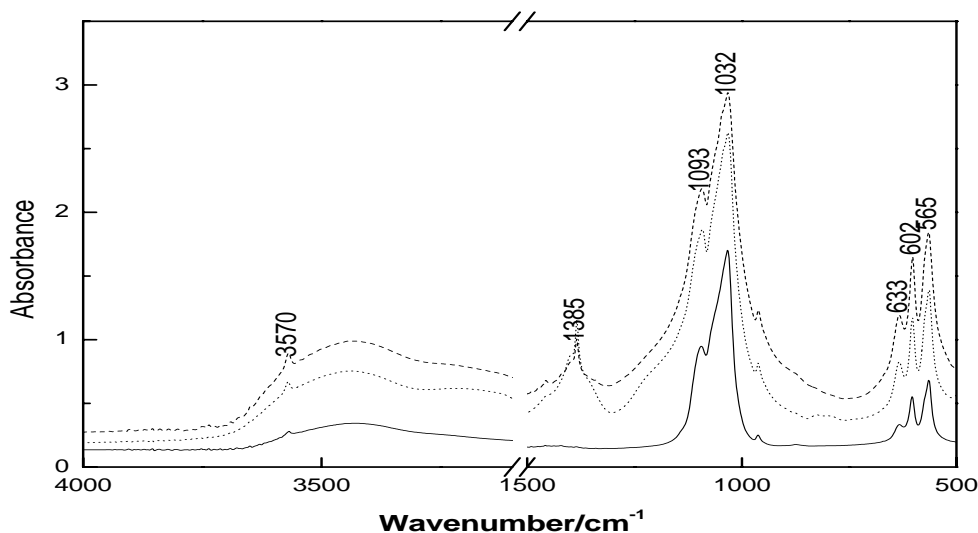
ahol a-abszoptivitás

M-molekulatömeg [15]

A Lambert-Beer határtörvény, amely csak monokromatikus fényre valamint híg oldatokra (függ a koncentrációtól) érvényes.

3. Mérési adatok feldolgozása

1. Infravörös spektroszkópia



2. **Ábra** IR spektrum a HAP-Si 15%. Si nem kalcinált (...), HAP-Si 5% Si nem kalcinált (- - -) és HAP nem kalcinált (—)

A foszfát csoport a hidroxipatitban a legnagyobb jelet adó molekula fajta a 900 és 1200 cm^{-1} közötti tartományban, mely a P-O szimmetrikus és antiszimmetrikus vibrációs vegyértékrezgésre utal vagyis $\nu = 1093 \text{ cm}^{-1}$ és a $\nu = 1032 \text{ cm}^{-1}$ is erre utal.

$\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$ csucs megjelenése a szervesetlen nitrát szennyezodésekre utal.

$\nu = 500$ és 700 cm^{-1} között az aszimmetrikus a foszfát (PO_4^{-3}) csoportban a P-O kötésre utal.

$\nu = 3570 \text{ cm}^{-1}$ a Si-OH kötésre utal [10].

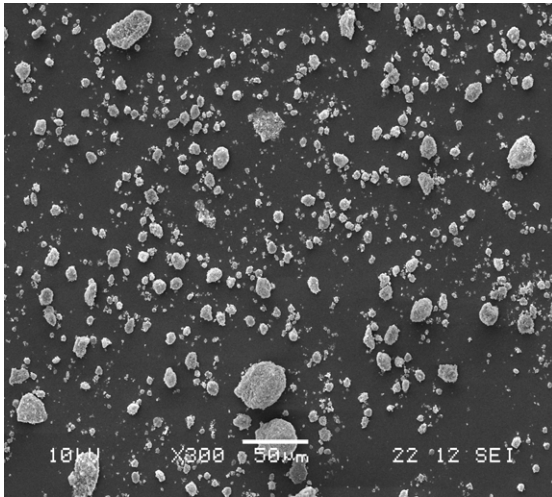
2. SEM pásztázó elektromikroszkóp

A 3. ábrán látható, hogy a HAP-Si 10% -nál agglomerációs formában jelennek meg, amelyek 2-szer, 3-szor nagyobbak, mint a HAP nemkalcinált esetében. A HAP-Si -nál a részecske darabkáknak hegyes sarkuk van míg a HAP esetén pedig gömb alakúak.

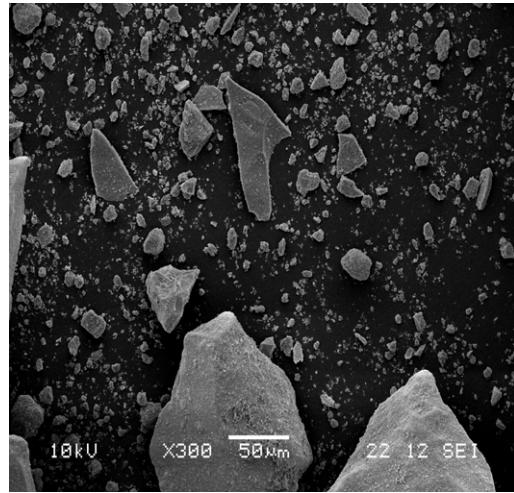
Mozsarálás során a nemkalcinált HAP-Si keményebb anyagként jelentkezi, mint a nemkalcinált HAP, amely puhább anyag. A nemkalcinált HAP-Siban levő kötések erősek és a mechanikai ellenállásuk is nagyobb.

3. ábra

nem kalcinált HAP



HAP 10%-os nem kalcinált HAP-Si



2. BET (fajlagos felület) meghatározás

2. táblázat specifikus felület az összetétel és a részecskeméret függvényében

| No. | material | SS med m ² /g |
|-----|-------------------|-----------------------------|
| 1 | HAP nc>90 | 54,3769 |
| 2 | HAP nc<45 | 73,6811 |
| 7 | HAP-Si nc 10% >63 | 120,9163 |
| 4 | HAP-Si nc 5% <45 | 89,7856 |
| 6 | HAP-Si 10% nc>45 | 124,3709 |
| 9 | HAP-Si 15% nc<45 | 87,7182 |
| 3 | HAP c>90 | 2,7815 |

Ebben a táblázatban láthatjuk összehasonlítva a különböző szemcseméretű, kalcinált vagy nem kalcinált hidroxipatitokat és a szerkezetileg szilíciummal módosított, különböző szemcseméretű hidroxipatitokkal. A táblázatban láthatjuk, hogy a szilíciummal módosított hidroxipatitnak nagyobb a specifikus felülete mint a hiroxiapatitnak, azonkívül láthatjuk,

hogy a legkisebb specifikus felülete a kalcinált hidroxipapatitnak van. A nem kalcinált HAP-Si P.II >45 μ m rendelkezik a legnagyobb specifikus felülettel.

3. táblázat az anyag porozitásának változása az összetétel és a részecskeméret függvényében

| No. | material | Pore volume med mL/g |
|-----|-------------------|-------------------------|
| 1 | HAP nc>90 | 0,1483 |
| 2 | HAP nc<45 | 0,24025 |
| 7 | HAP-Si nc 10% >63 | 0,4132 |
| 4 | HAP-Si nc 5% <45 | 0,2765 |
| 6 | HAP-Si 10% nc>45 | 0,4562 |
| 9 | HAP-Si 15% nc<45 | 0,2512 |

A legnagyobb porozítással a HAP-Si 10% nem kalcinált >45 μ m és a HAP-Si 10% >63 μ m rendelkezik. A legkisebb porozítással a HAP>90 μ m nem kalcinált rendelkezik.

3. Az adszorpciós mérés

Kimértem 0,2g hidroxipapatit alapú anyagot amit beleöntöttem egy 25 cm³ lombikba és ráöntöttem az antocianin oldatot és 5, 10, 20, 30, 60 percenként leszűrtem és spektrofotométerrel lemértem a még oldatban maradt antocianin mennyiségét. Tudva az eredeti oldat koncentrációját és az oldatban maradt antocianin mennyiségéből kiszámítjuk az apatitra adszorbeált antocianin mennyiségét.

Az adszorpció során változtattam az antocianin oldat koncentrációját 3,5%, 4,5% és 5,5% valamint a hőmérsékletet 15C°, 20C°, 30C°,40C° és 50C°, az állandó hőmérsékletet termosztáttal biztosítottam.

Az anyagok amelyekkel végrehajtottam az adszorpciót: HAP nem kalcinált, HAP kalcinált, HAP-Si P.I nem kalcinált, HAP-Si P.I kalcinált, HAP-Si P.I.1 nem kalcinált, HAP-Si P.I.1 kalcinált, HAP-Si P.II nem kalcinált, HAP-Si P.II kalcinált, HAP-Si P,III nem kalcinált, HAP-Si P.III kalcinált, HAP-Cu szilárd fázisú, HAP-Cu nk >45 μ m, HAP-Si P.I +Cu 10⁻³M nem kalcinált és a HAP-Si P.II+Cu 10⁻³M.

Ábrázoltam az adszorpciós magasságot a koncentráció (%) függvényében és a kapott egyenes egyenletéből számítottam ki a koncentrációt (g/l). Az oldatok adszorpcióját lemértük 536 nm-en.

Ebből az oldatból meghatároztuk az anyag adszorpciós kapacitását Q é az adszorpciós hatásfokot η , ahol

$$Q = \frac{m_{NS}}{m_{apatit}} \text{ és}$$

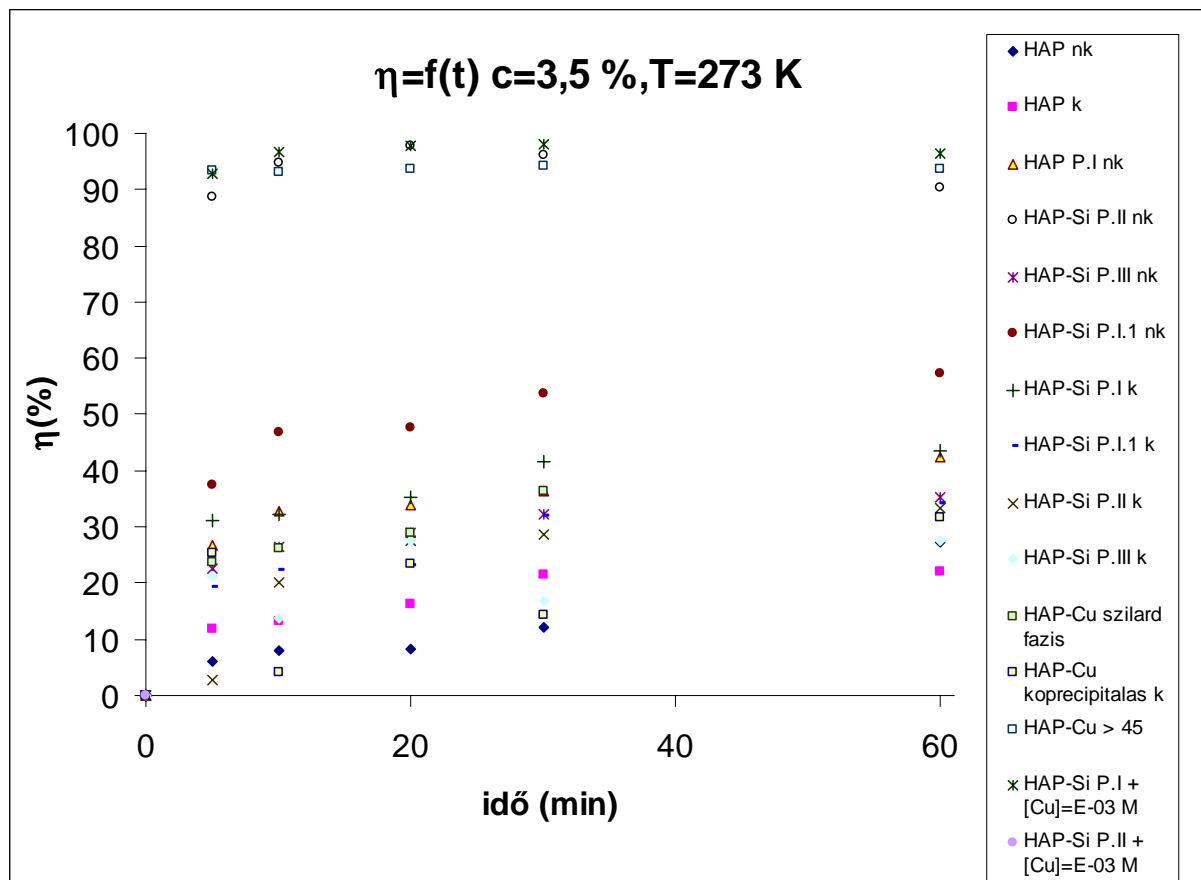
$$\eta = \frac{c_k - c_i}{c_k} \cdot 100,$$

c_k – kezdeti koncentráció 10^{-2} mól

c_i -bizonyos időnek megfelelő minták koncentrációja

$Q/\eta=f(t)$.

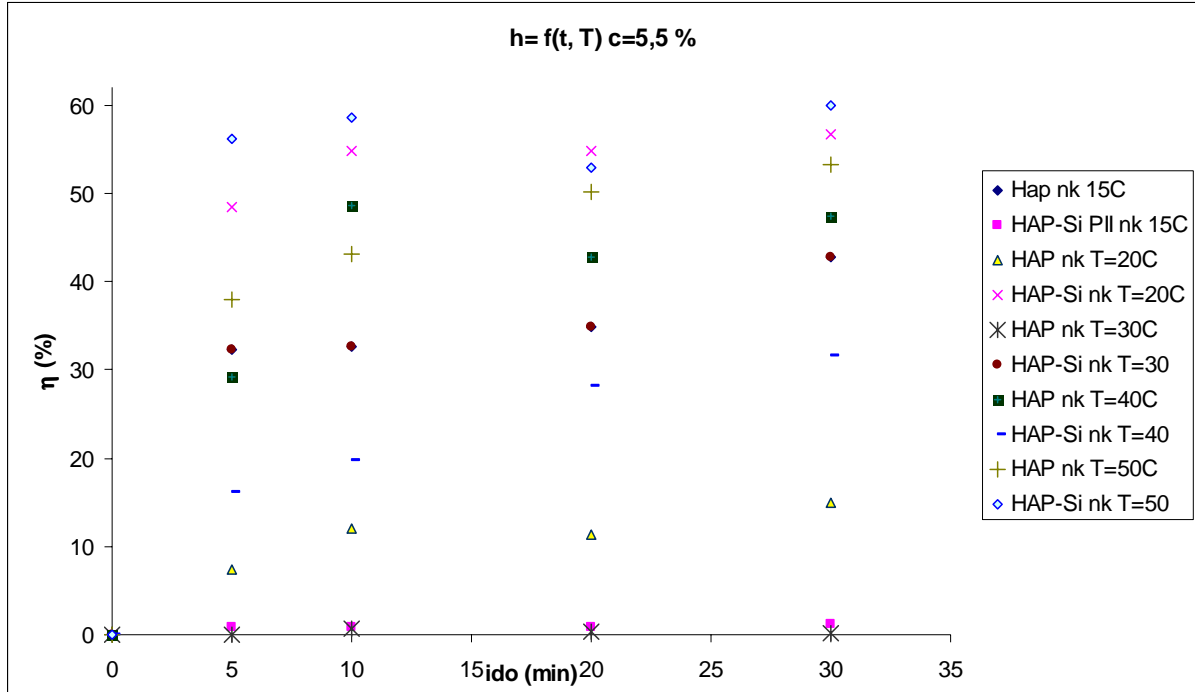
1. grafikon: a hatásfok változása az idő függvényében



Az 1 ábrán láthatjuk $T=20^{\circ}\text{C}$, $c=3,5\%$ -os ábrázoljuk a HAP nem kalcinált, a HAP kalcinált, a HAP-Si P.I nem kalcinált, a HAP-Si P.I kalcinált, a HAP-Si P.I.1 nem kalcinált, a HAP-Si P.I.1 kalcinált, a HAP-Si P.II nem kalcinált, a HAP-Si P.II kalcinált, a HAP-Si P.III nem kalcinált, a HAP-Si P.III kalcinált, a HAP-Cu szilárd fázisú, a HAP-Cu nk $>45\mu\text{m}$, a HAP-Si P.I +Cu 10^{-3}M nem kalcinált és a HAP-Si P.II+Cu 10^{-3}M az idő függvényében. Láthatjuk, hogy a legnagyobb hatásfokkal a rezes-hidroxiapatitok esetében a legnagyobb. A HAP-Si P.II+Cu 10^{-3}M rendelkezik a legnagyobb hatásfokkal a legkisebb hatásfokkal pedig a kalcinált a HAP-Si P.II és a nem kalcinált HAP rendelkezik. Azonban láthatjuk, hogy a

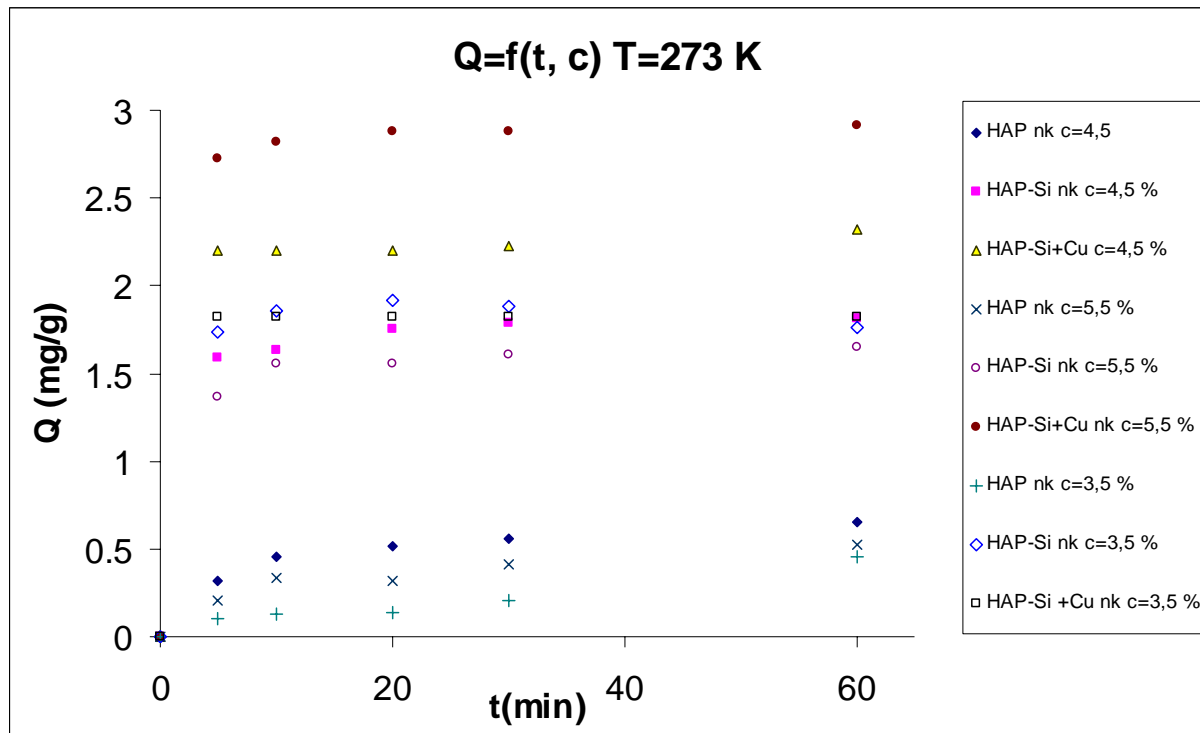
kalcinált HAP-Cu alacsonyabb hatásfokkal rendelkezik vagyis ha a réz nincs belekalcinálva az aptitba jobban megy az adszorpció.

2. grafikon az adszorpciós kapacitás változása az idő függvényében



A 2 grafikonon láthatjuk a nem kalcinált HAP, a HAP-Si P.II és a HAP-Si P.II+Cu $10^{-3}M$ ábrázolva a három különböző koncentráción az idő függvényében. Itt láthatjuk, hogy a koncentrációtól függetlenül a HAP-Si P.II+Cu $10^{-3}M$ rendelkezik a legnagyobb adszorpciós kapacitással, a legkisebb adszorpciós kapacitással a HAP rendelkezik.

3. grafikon a hatásfok változása az idő függvényében



A 3. grafikonon pedig láthatjuk a nem kalcinált HAP, és a HAP-Si P.II, ábrázolni különböző hőmérsékleteken (15, 20, 30, 40, 50) az idő függvényében. A legnagyobb hatásfokkal T=50°C a HAP-Si nem kalcinált rendelkezik, a legkisebb adszorpciós hatásfokkal a T= 15°C a nem kalcinált HAP és a HAP-Si P.II rendelkezik

Következtetések

1. Az előállított anyagok részecskeméret eloszlásának meghatározására nézve a Coulter Counter-rel végzett mérések bizonyultak a legpontosabbaknak, ellentétben a szitaanalízissel, amelyet az csupán az anyag szárítása után lehet elvégezni.
2. Szitaanalízisek értékelésénél figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy a részecskék méretére és morfológiájára vonatkozóan kiegészítő információkat szolgáltathatnak a pasztázó mikroszkóppal (SEM) elvégzett analízisek.
3. Szitálás során a részecskék agglomerálódnak.
4. A nátrium-szilikát bevitele a hidroxapatit szerkezetébe javítja a hidroxapatit tulajdonságait: a mechanikai ellenállását, hőstabilitást, kémiai stabilitást és az adszorpciós kapacitást.
5. Az abszorpciós mérések során észrevettem , hogy az antocianinok a nem kalcinált HAP-Si P.II+Cu 10^{-3} M és a HAP-Si P.II adszorbeálódott a legjobban.
6. HAP-ra és a Si-mal módosított HAP-ra megn a fajlagos felületét, így jobb lesz az abszorpciós képessége, és rézzel pedig feltehetően megnő az aktív centrumok száma.

Összegezve az apatitok adszorpciós képessége függ az apatitok szerkezetétől , a kristály szerkezetben jelenlevő ionok minőségétől. A hidroxapatit SiO_2 -al való kezelésével egy nagyobb fajlagos felületű, nagyobb porozitású anyagot sikerült előállítani , melynek egyenes következménye az adszorpciós képesség növekedése.

Felhasznált irodalom

- [1] http://www.kislexikon.hu/apatit_a.html
- [2].N Patel, S.M Best, W. Bonfield, IR. Gibson, K.A. Hing,E.Damien, P.A.Revell:
A comparative study on the in vivo behavior of hydroxiapatite and silicon substituted hydroxiapatite granules
- [3] Best, SerenaMichelle, Ridgmont,Bedfordshire, GB;Bonfield, William, Welwyn, HertfordshireAL60AT, GB; GibsonRonald, Iain, AberdeenAB251DG, GB: **Silicat-**
- [4], Fonyó Zsolt, Fábry György: **Vegyipari művelettani alapismertek** Budapest 2004
- [5] Wikipédia <http://hu.wikipedia.org/wiki/Adszorpció>
- [6], [12], [15] Dr Ábrahám Sándor, Dr Felszeghy Ödön, Dr Makkay Ferenc, Dr Makkay Klára, Dr Vodnár János, Dr. Zsakó János **Kémiai kislexikon**-Bukarest 1980
- [8] Furka Árpád **Szerves kémia**. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
- [9] Wikipédia <http://hu.wikipedia.org/wiki/Antocianin>
- [10] Bogya Sára Erzsébet, Barabás Réka, Csavdári Alexandra, Valentina Dejeu, Ioan Bâldea **Hydroxyapatite modified with SiO₂ used in retaining processes of Cu⁺² ions** Cluj Napoca 2009
- [11]Bódis Jenő: **A szeves kémia alapjai** Kolozsvár 2006
Wikipédia [http://hu.wikipedia.org/wiki/Infravörös spektroszkópia](http://hu.wikipedia.org/wiki/Infravörös_spektroszkópia) 2008
- [13] Wikipédia [www.wikipedia/pásztázó elektromikroszkóp](http://www.wikipedia/pásztázó_elektromikroszkóp) 2008
- [14] James B. **Condon Surface area and porosity determination measurements and theory** USA 2006