

XIII. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia

Kolozsvár, 2010. május 14-16.

Nehézfémek szorpciójának kinetikai tanulmányozása a Ca ioncsere függvényében hidroxapatit alapú anyagokon

Témavezetők:

Dr. Ing. **Barabás Réka**, egyetemi Adjunktus

Bogya Erzsébet-Sára, doktorandusz,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem,

Kémia és Vegyészmérnöki kar,

Vegyészmérnöki tanszék

Szerző:

Szász Árpád

Babeş-Bolyai Tudományegyetem,

Kémia és vegyészmérnöki kar,

Vegyészmérnöki szak, IV. év

Tartalomjegyzék

Bevezető.....	3
I. Elméleti rész.....	4
1. A hidroxapatit.....	4
1.1 A hidroxapatit előfordulása, fizikai és kémiai tulajdonságai.....	5
1.2. Előállítási módszerek.....	5
1.3. A hidroxapatit felhasználása.....	7
2. Toxikus nehézfémek.....	7
2.1 Kadmium.....	7
2.2 Réz.....	8
3. Adszorpció és ioncsere.....	9
3.1 Az adszorpció.....	9
3.2. Az ioncsere.....	10
4. A szorpció.....	11
4.1 Megoszlási együttható.....	11
4.2 Szorpciós izotermák.....	11
4.3. Kinetikai modellek.....	13
II. Gyakorlati rész.....	15
1. Felhasznált módszerek és anyagok.....	15
1.1. A hidroxapatit előállítása.....	15
1.2. Szilíciummal módosított hidroxapatit előállítása.....	15
1.3. A nehézfém és kalcium oldat készítése.....	16
2. Mérési berendezések és módszerek.....	16
2.1 Órlés.....	16
2.2 Szitálás.....	16
2.3 Infravörös spektroszkópia (IR).....	17
2.4 BET.....	18
2.5 SEM (Pásztázó elektronmikroszkóp).....	18
2.6 Coulter-counter módszer.....	18
3. A szorpció mérésére használt módszerek és berendezések.....	19
4. Mérési eredmények és adatok feldolgozása.....	23
5. Következtetések.....	30
Könyvészet.....	31

Bevezető

Az utóbbi években elterjedt a bioanyagok alkalmazása az orvostudományban. A bioanyagok legfőbb tulajdonsága, hogy hosszú ideig is kölcsönhatásba léphetnek a szervezettel anélkül, hogy mellékhatásokat idéznének elő. Ilyen bioanyag a hidroxiapatit (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, amely a csontok és a fogak fő szeretlen összetevője, jó bioaktivitással és biokompatibilitással rendelkező, a kemény vagy lágy szövetbe könnyen beépülő csontszerű anyag^[1].

A hidroxiapatitot különböző formában különböző alkalmazási területeken használják fel: kerámia formájában foggyökér és fülimplantátumként, granulátum és por alakjában fogak és csontok üres üregének tömésére, implantátumok felületének beborítására, valamint felhasználják még foszfát alapú műtrányák gyártására és oszlopkromatográfiás töltésként is. A HAP szilíciummal való módosítása során a hidroxiapatit foszfát ionját (PO_4^{-3}) részlegesen szilícium ionnal (SiO_4^{-4}) helyettesíthetjük előállítva a szilíciumos hidroxiapatitot (HAP-Si), melynek fontos szerepe van az adszorpciós képesség és a specifikus felület növelésében.

Figyelembe véve a hidroxiapatit néhány fontos tulajdonságát, hogy relatív magas a szorpciós kapacitása, különösen alacsony az oldhatósága, valamint szerkezete lehetővé teszi anionjai és kationjai szubsztitúcióját más ionokra anélkül, hogy kristályszerkezete megváltozna, a HAP használata egy ígéretes lehetőség a vízben előforduló nehézfémek megkötésére^[2]. A toxikus nehézfémek hatékony eltávolítása a vízből egy visszatérő kutatási téma. Az ipari folyamatok jól alkalmazhatók a hulladékkal erősen szennyezett patakok kezelésére, de csak ritkán veszik figyelembe, hogy szükség van konkrét eljárásokra a kis mennyiségben előforduló nehézfémek eltávolítására az ivóvízből. Adszorbenssel való érintkeztetés egy jó módszer a kis koncentrációjú elemek eltávolítására a vízből^[3].

A **dolgozatom célja** szilikát hozzáadásával új tulajdonságú HAP előállítása, a fajlagos felület megnövelése érdekében, ezen új *anyagok tanulmányozása és szorpciós tulajdonságainak vizsgálata*. Kísérleteim során tanulmányoztam a HAP stabilitását és a nehézfémek (Cu, Cd) szorpcióját HAP alapú anyagokon a *kalcium ioncsere* függvényében. Ezen folyamatokra különböző kinetikai modelleket alkalmaztunk és meghatároztuk ezek mechanizmusát.

I. Elméleti rész

1. A hidroxiapatit

Apatitoknak nevezzük azokat az ásványokat amelyek megfelelnek a $Me_{10}(ZO_4)_6X_2$ összegképletnek, ahol lehet:

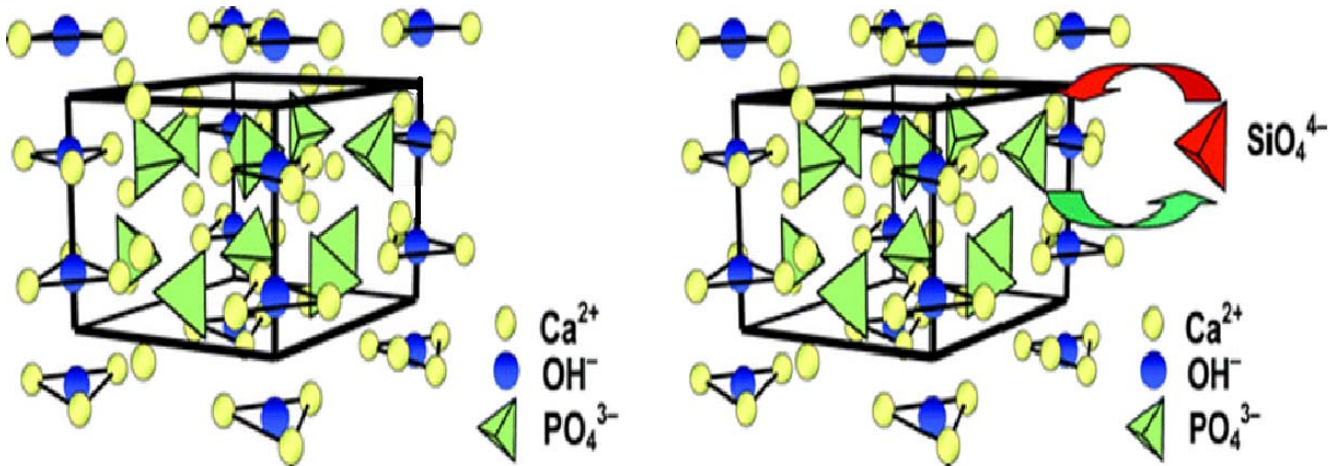
Me:1-3 vegyértékű kation pl.(Ca, Pb, Cd, Sr, Ni, Al, Y, La, Ce, Na, K)

Z:3-7 vegyértékű ion (P, As, V, Si, C, Al, S, B, Re)

X:1-3 vegyértékű anion (OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , N^{3-} , CO_3^{2-} , H_2O , □- üres hely).

A legismertebb apatitok, melyeket a sebészetben, gyógyászatban, fogászatban alkalmaznak a hidroxiapatit (HAP), fluorhidroxiapatit (F-HAP), fluorapatit (FAP) és szilíciumhidroxiapatit (Si-HAP), melyek szerkezetileg csak annyiban térnek el egymástól, hogy a HAP szerkezetébe beépülő X = OH csoport egyike vagy mindkettő F - al, vagy Si – al cserélődik ki.

A **hidroxiapatit** egy szervetlen anyag, más elnevezése a calcium-hidroxi-foszfát, összegképlete a $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ az egyik legfontosabb kalcium foszfát. A trikálcium-foszfát (csonthamu), $Ca_3(PO_4)_2$ és a kalcium-hidroxid (oltott mész) $Ca(OH)_2$ dupla sója. Egy kristály cellaegysége két molekulából tevődik össze, elemi cellája 10 Ca^{2+} , 6 $(PO_4)^{3-}$ és 2 (OH) ionokat tartalmaz. Hexagonális dipiramisos szerkezetű.



1. **Ábra:** Hidroxiapatit és szilíciummal módosított hidroxiapatit kristályszerkezete

1.1 A hidroxiapatit előfordulása, fizikai és kémiai tulajdonságai

A HAP fő ásványi összetevője a csontoknak és a fogaknak, a csontszövet szerves részének mintegy 70 – 85 % - át teszi ki. A csontszövet szerves alkotórésze a kollagén, ami sok foszfátcsoportot tartalmaz, ebbe a mátrixba épül be a hidroxiapatit. A dentinben és csontokban 20 – 60 nm x 20 nm-es, a zománcba 100 – 500 nm x 30 nm-es nagyságú kristályként fordul elő. Valamint megtalálható korallokban, kagylókban és a tojáshéj alkotóelemeiként is^[4].

A hidroxiapatitnak magas a szorpciós kapacitása, bázikus és semleges körülmények között különösen alacsony az oldhatósága, stabil redukciós és oxidációs körülmények között. Csatorna szerkezete következtében képes anion és kation szubsztitúcióra, anélkül, hogy kristályszerkezete változna.[11] Reakcióba lép savakkal (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃). A HAP szilíciummal való módosításával növelhetjük a specifikus felületet és az adszorpciós képességet.

Fizikai tulajdonságaira nézve fehér, szürke vagy sárga színű, szilárd, merev (keménysége Mohs féle keménységi skála szerint 5, viszont törékeny anyag. Néhány fizikai jellemző megtalálható a következő táblázatban:

1. Táblázat. A hidroxiapatit néhány fizikai tulajdonsága:

Tulajdonságok	HAP	HAP-Si
Sűrűség (g/cm ³)	3.14-3.17	3.02-2.94
Olvadáspont (°C)	1450	>1500
Részecskeméret (nm)	200-26	24
Specifikus felület (m ² /g)	75	87

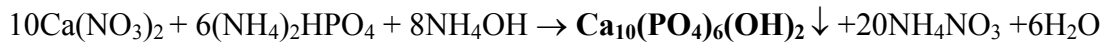
1.2. Előállítási módszerek

1.2.1. A hidroxiapatit előállítási módszerei

A HAP fizikai és kémiai tulajdonságai befolyásolható az előállítási módszer és azok paramétereinek változtatásával. Az ismertebb előállítási módszerek a következők:

- Előállítható *biológiai alapanyagokból*, mint például tojáshéj, kagylók és korallok. Jó porózus szerkezetű HAP állítható elő ezekből a biológiai alapanyagokból viszont jelentős hátrányuk az, hogy nemkívánt szennyeződések tartalmazhatnak. ^[4]

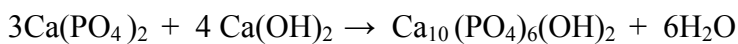
- b) Leggyakrabban használt előállítási módszer a *csapadékképződéses reakció*: kalcium-nitrát és ammónium-foszfát oldatok reakciója ammónium-hidroxid jelenlétében, amely a következő reakcióval írható le:



Reakciókörülmények: reakció hőmérséklet: 20°C, reakcióidő: 20 óra, pH: 9-10, a csapadék szárítása 105°C-on történik 24 órán át.

- c) *Hidrolízises reakció*: dikalcium-foszfát oldódása alkáli oldatban

- d) *Szilárd fázisú reakció*:



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

1.2.2. A szilíciummal módosított hidroxapatit előállítási módszerei

A szilíciummal módosított hidroxapatit előállítása azért jelentős, mert az így előállított HAP-Si tulajdonságai különböznek a HAP tulajdonságaitól. Megnö a fajlagos felülete és adszorpciós képessége, elősegíti a szervezetbe, csontokba való beépülést, mivel a szilícium az emberi szervezet lényeges eleme. A folyamat során a hidroxapatit foszfát ionja (PO_4^{3-}) szilícium ionnal (SiO_4^{4-}) helyettesítődik. A szilícium beépülése a HAP-ba limitált. A cél megvalósítására különböző eljárásokat dolgoztak ki:

- a) A leggyakrabban használt módszer a **csapadékképződéses reakció**. Szilícium forrásként tetraetil-orto-szilikátot $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ használnak és ehhez diammónium-hidrogén-foszfát $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ oldatot adnak. 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 és 1200°C-on szárítják [4].

A szilíciummal való módosítást a következő reakcióegyenlet írja le:



- b) A **szol-gél szintézis** az első előállítási módja a HAP-Si-nak. Kiinduló anyagként 4,72 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristályokat használnak, melyet egy alumínium 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-hiroxidből (NH_4OH) előállított oldatot adnak. Ezeket összekeverik és az olvasztótégelybe 1100°C -on négy órán át szinterelik.^[5]

- c) **Szilárd fázisú reakció** során $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaCO_3 és SiO_2 -ot összekevernek és 900°C -on két órán át hevítik, majd az előégetett port elhengerelik és 1100°C -on 72 órán keresztül égetik.^[6]
- d) **Hidrotemálreakcióval** történő előállítás, amely során $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ és $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ kristályokból készült oldatokat összeöntik és 12 órán át állandóan (170rot/min) keverik. A csapadék leszűrése után 900°C -on kalcinálják.

1.3. A hidroxapatit felhasználása

Mivel jó bioaktivitással és biokompatibilitással rendelkezik és a kemény vagy lágy szövetekbe könnyen beépül, ezért nagy szerepet kap az orvostudományban. Kerámia formában foggyökeret és fülimplantátumokat készítenek, granulátum és por alakban fogak és csontok üregének tömésére használják. Jelentős előnye a hidroxapatitból készült térfogatpótlóknak, hogy teljesen biokompatibilisek és rendkívül lassú lebomlási idővel rendelkeznek. Fémből készült implantátumok felületének beborítására is kiválóan alkalmazhatók, elősegítve ezek beépülését a szervezetbe. Szilícium hozzáadásával gyorsítható a csontok megjavulási folyamata.^[7]

Felhasználják a víztisztításban, ioncserélő és adszorpciós képességével könnyen megköti a vízben levő nehézfémeket. Hidroxapatitból ioncserélős szűrők készíthetők. Felhasználják rovarirtószerkező anyagoként. Oszlopkromatográfiás eljárásoknál adszorbensként használják proteinek, fehérjék megkötésére. A HAP-ot felhasználják műtrágyagyártásra főleg szuperfoszfát alapú műtrágyák gyártásánál.

2. Toxikus nehézfémek

2.1 Kadmium

A kadmium (Cd) a periódusos rendszer második mellékcsoportjába tartozik. Neve a „kadmia” szóból származik, amely a cinkpát régi neve. Ebből a cinkércből állította elő 1817-ben Friedrich Strohmeyer az új elemet. Igen ritka átmeneti fém, a földkéregbeli előfordulási aránya $10^{-5}\%$ -os, greenockit (CdS) alakban van jelen. A természetben 8 stabil izotópja fordul elő.

Tulajdonságai: ezüstfehér, csillogó, a cinkhez hasonló rácsszerkezetű, jól nyújtható nehézfém. Mohs-féle keménysége 2. A fém meghajlításakor recseg. Oxidációs száma vegyületeiben +2. ^[8]

A kadmium az egyik legtoxikusabb nehézfém. Rendszerint más toxikus anyagokkal együtt fordul elő a vizekben, többnyire akkor ha, nagy mennyiségű cink is kerül bele. Mivel a növények sokáig elviselik a magas Cd-tartalmat, a Cd könnyen bekerülhet az állati és emberi táplálékláncba jóval azelőtt, hogy maguk a növények láthatóan károsodnának. Az emberi és állati szervezetben a Cd felhalmozódik (vese), így krónikus toxicitást fejt ki. A kadmium élettani hatását Japánban fedezték fel. Kadmiummal szennyezett bányavíz jutott rizsföldek közelébe, majd a rizzzel bejutott az emberek szervezetébe. A kadmium által okozott betegséget Itai-itai kórnak nevezzük (japánul azt jelenti: nagyon fáj).

A Cd legfőbb veszélye, hogy képes helyettesíteni az esszenciális cinket, annak jótékony élettani hatása nélkül. Mivel erősen toxikus, a Zn helyébe beépülve súlyos károsodásokat okoz. A kadmium a csontképzési folyamat enzimeit és a légzést is gátolja. Növényeknél gátolja a fotoszintézist. Szív- és veseelégtelenséget, csonttritkulást, artériás megbetegedéseket, magas vérnyomást, vérszegénységet és nyálkahártya-károsodást okozhat. Az ivóvíz megengedett Cd tartalmának határértéke: 5,0 µg/l. [9] Az emberi szervezetből csak 10 év alatt ürül ki.

Kadmium nagy mennyiségbe keletkezik a cinkbányászat melléktermékeként. Az innen származó hulladékok a talajba vagy a felszíni vizekbe kerülnek, innen pedig a táplálékláncba. Természetbe juthat a mezőgazdaságban használt foszfát műtrágyákkal, vagy természetes úton a kőzetekből a vizekbe, illetve a levegőbe erdőtüzek és vulkáni tevékenységek révén. Az emberek számára külön Cd-forrás a dohányzás, ami az akkumulációt is erősíti (folyamatos Cd-felvétel).

2.2 Réz

A réz (Cu), a periódusos rendszer első mellékcsoportjának eleme. Nevét a latin „aes cyprium” kifejezésből kapta, melynek jelentése „Ciprusról származó érc”. A réz napjainkban a legfontosabb használati fémek egyike.

Tulajdonságai: világosvörös, viszonylag puha, nyújtható nehézfém. A réz elektromos és hővezető képessége az ezüst után a legnagyobb. Levegőn állva a felületén zöldes színű bázisos réz-karbonát réteg, patina alakul ki. Oxidáló savakban (kénsav, salétromsav) oldódik, kén-dioxid illetve nitrogén-oxidok fejlődésével. Vegyületeiben leggyakrabban +2 vagy +1 oxidációs számú. A természetben főként szulfidjai fordulnak elő, de előfordul oxidos, arzenides, kloridos és karbonátos ércekben, sőt elemi állapotban, termésvérként is.

Kis mennyiségben elengedhetetlen a szervezet számára, viszont nagy mennyiségben káros hatást idéz elő. Mérgezések ritkák, nagy mennyiségben való bevitel esetén hányinger, hányás lép

fel. Az 5%-os CuSO_4 oldat hánytatószerként alkalmazható. A réz(II)ion mikroorganizmusok számára erős mérég.[⁸] Az ivóvíz megengedett Cu tartalmának határértéke: 2 mg/l. [⁹]

A kadmiumon és rézen kívül a mérgező nehézfémek közé tartoznak a higany, ólom, stroncium. Ezek a toxikus fémek nagyon mérgező hatásúak a szervezet számára, komoly megbetegedéseket okoznak, ezért szükségessé vált ezeknek vízből való eltávolítása. Több eljárást dolgozták ki ezek eltávolítására, melyek közül a leggyakrabban alkalmazottak az adszorpción alapuló eljárások.

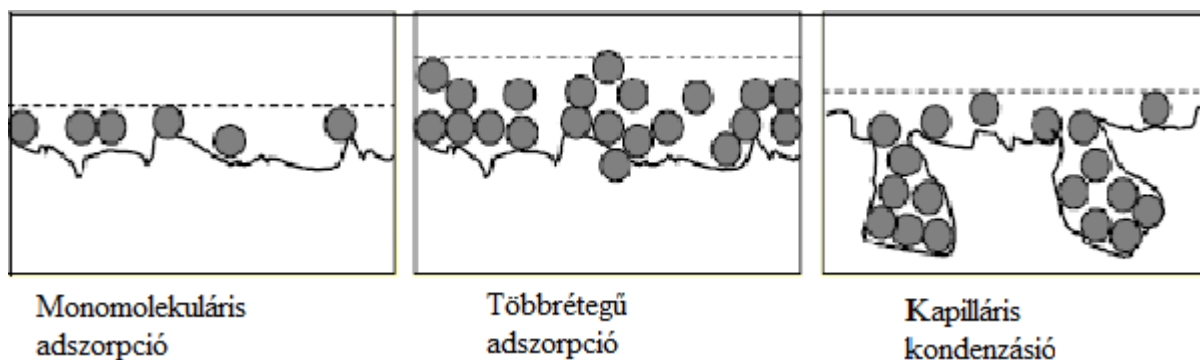
3. Adszorpció és ioncsere

3.1 Az adszorpció

Az adszorpció gőz vagy gázelegyek, illetve folyadékelegyek meghatározott komponenseinek porózus közeg felületén történő szelektív megkötését jelenti. A szilárd anyag neve adszorbens, a megkötött anyagot pedig adszorbeáltatott komponensnek, adszorptívumnak vagy adszorbeátumnak nevezzük. Az adszorbensek porózus szerkezetű anyagok, nagy belső fajlagos felületük van. A nagy fajlagos felület az anyag ultramikroporózus szerkezetének köszönhető.

Az adszorpció mértékét **relatív borítottsággal** jellemzik (θ). A relatív borítottság egyenlő az adszorpciós helyek számával, törve az összes adszorpciós helyek számával. Az adszorpció sebessége a felületi borítottság változásának sebessége. Ezt a sebességet a relatív borítottság időbeli változásának megfigyelésével határozhatjuk meg. [¹⁰]

A felületi borítottság szerint az adszorpció felosztható: monomolekuláris adszorpció, többrétegű adszorpció és kapilláris kondenzáció által létrejövő adszorpció.



2. Ábra. Az adszorpció formái

Az iparban leggyakrabban alkalmazott adszorbensek az aktív szén vagy koks, a szilikagél, az aktív alumínium-oxid, és zeolitok. Az adszorpció lehet fizikai vagy kémiai. A fizikai adszorpció az adszorbens és az adszorbeálódó anyag között fellépő van der Waals-féle erők hatására jön létre, de a két anyag között kémiai kötés nem alakul ki. Kémiai adszorpció lejátszódásakor a két anyag között kémiai kötés jön létre. A megkötődési jelenség a van der Waals-erő hatására alakul ki úgy, hogy az adszorbens kapillárisaiban kapilláris kondenzáció játszódik le. Minél több belső kapilláris van és minél kisebb az átmérője, annál több abszorptívumot képes felvenni az adszorbens.

A fajlagos adszorpció gázoknál az adszorbeálódó komponens parciális nyomásától, oldatoknál pedig annak koncentrációjától függ. Az adszorpciós folyamat során felszabaduló adszorpciós hő az adszorpciós energia mértéke. Nagysága felvilágosítást ad arra, hogy fizikai adszorpció vagy kemoszorpció játszódik le. A kétvegyértékű nehézfémek adszorpcióképességét nagymértékben meghatározza a közeg pH-ja.

3.2. Az ioncsere

Egyes szilárd anyagok (szilikátok, műgyanták) azzal a tulajdonsággal rendelkeznek, hogy nemcsak külső felületeiken képesek ionjaikat kicserélni oldatokból, hanem egész tömegükben végbemegy az ioncsere. Az ilyen anyagokat ioncserélőknek nevezzük. Az ioncserélők egy szilárd szerkezetű porózus rendszert képező vázból, az úgynevezett mátrixból állnak. Ebbe a vázba nagyszámú rögzített ion van beépülve és ide kapcsolódnak laza kötással a kicserélhető ionok. Az ionok töltésére nézve beszélhetünk anioncserélő, illetve kationcserélő anyagokról. Az ioncsere leírható, mint reverzibilis, sztöchiometriai arányban végbemenő cserebomlásos reakció.

Az ioncserélők csak folyékony közegben (általában víz) működnek. A víz a benne oldott ionokkal együtt átjárja a szilárd hálózat réseit, ezek a víz hatására tágulnak (duzzadnak). Meghatározott idő múlva megoszlási egyensúly áll be. A maximálisan lehetséges kicserélődés mértékét az ioncserélő kapacitása adja meg. [11]

4. A szorpció

Magába foglalja mind az abszorpciót és adszorpciót, mind az ioncserét, vagyis azokat a folyamatokat, amely során egy folyadékfázisú anyag szilárd anyaghoz, részben a felületéhez, részben az anyag belső szerkezetéhez kötődik. Tehát a szorpció egy kémiai anyag vagy vegyület átmenete folyadék fázisból állandó szilárd fázisba. A **szorpció mechanizmusa** magába foglalja az ionok kétdimenziós felhalmozódását a szilárd határfelületen, ezek lecsapódását és a szilárd anyag háromdimenziós növekedését. [12] A szorpció végbemenetele korlátozott a szorbens felülete és átmérője által. [13]

4.1 Megoszlási együttható

A szorpció folyamatok jellemzésére használják, a megoszlási együtthatót általában K_d -vel jelölik. Összefüggést teremt a szilárd fázison lévő koncentráció és a folyadékfázis koncentrációja között. A K_d kifejezésére a retardációs faktort (R) használják.

Az R és K_d közötti összefüggés leírható a következőképpen:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (1)$$

Ahol: ρ - szilárd fázis moláris tömege (kg/L)

ε - szilárd fázis porozitása

A K_d értéke nagyban függ a kísérleti feltételektől és legtöbbször nem egy konstans érték. Értékét befolyásolja sok változó: hőmérséklet, az anyag koncentrációja, pH, stb. Ezért értékének meghatározása nehézkes, csak laboratóriumi körülmények között megvalósítható.

4.2 Szorpció izotermák

Feltételezve azt, hogy a szorbeált anyag mennyisége és a folyadék egyensúlyi koncentrációja egyenesen arányos egymással, azaz az adszorpció lineáris, akkor a K_d megoszlási együttható állandónak tekinthető. A gyakorlatban előforduló esetek többségében (például nehézfémeknek az agyagásványokon való megkötődése esetén), a pórufolyadék egyensúlyi koncentrációja nem egyenesen arányos a megkötött anyagmennyiséggel. Ilyen esetben a

megkötődő anyagok mennyiségét szorpciós izotermák segítségével jellemezhetjük. A szorpciós mérést állandó hőmérsékleten egy előre meghatározott koncentrációintervallumban végezzük. A kapott eredmények adják a szorpciós izoterma tapasztalati pontjait. E pontokra adott matematikai formában felírható görbéket illesztünk, amelyek közül a gyakorlatban leggyakrabban a Freundlich és a Langmuir izotermákkal találkozhatunk.

A **Freundlich** izoterma elsősorban akkor írja le jellemzőbben a szorpciós folyamatokat, amikor uralkodóan egy ioncserélődési folyamatról van szó, azaz a megkötött felületen nagy számban „A” ionok kötődtek meg, amelyek egy „B” ion koncentrációjának függvényében részben „B” ionokra cserélődnek ki. Amit jól leír a Freundlich-izoterma folyamatosan emelkedő és nem határértékhez tartó görbéje.

$$c_s = Kc_1^n \quad (2)$$

Ahol: K a koncentrációtól függően változó megoszlási együttható,

n- Freundlich-állandók.

A **Langmuir** izoterma esetében arra vagyunk tekintettel, hogy a megkötő felület véges és ezen meghatározott mennyiségű szorpcióra alkalmas belépési pont található. Éppen ezért a megkötődő anyagmennyiség egy Q telítési határértékhez közelít. Ebben az esetben a megkötött anyagmennyiség hiperbolikusan közelít ehhez a telítési határértékhez a koncentráció emelkedésével:

$$c_s = \frac{KQc_1}{1 + Kc_1} \quad (3)$$

Ahol: c_s és c_1 - a felület és az oldat koncentrációja

Q- szorpciós kapacitás

K- állandó

A valóságban mindkét felvázolt folyamat a rendszerekben jelen van, ezért a két folyamat aránya határozza meg azt, hogy melyik izoterma írja le jobban egy adott rendszer viselkedését.

4.3. Kinetikai modellek

A szorpciós folyamatok mechanizmusának megértéséhez, és a folyamat alaposabb megismeréséhez elengedhetetlen a kinetikai modellek alkalmazása. A kémiai reakciók kinetikája a reakciósebességgel írható le, amely összefüggésben van egy adott komponens koncentrációjának időbeli változásával. A szilárd-folyadék határflületeken végbemenő folyamatok nagyon összetettek, tanulmányozásuk gyakran nehézkes. A folyamat sebességének matematikai leírásához szükséges egy modell alkalmazása, melynek felhasználásával kiszámítható a sebességi állandó (k). A legalkalmasabb modell a legjobb korrelációval rendelkezik (R^2). Az általunk felhasznált modellek a következők: elsőrendű kinetikai-, pseudo másodrendű-, részecskék közötti difúziós- (interpartikuláris) modell.

Elsőrendű kinetikai modell

Ez a modell két egymásután lezajló elsőrendű reakció szerinti végbemenetelét feltételezi az adszorpciónak. Az elsőrendű reakciók esetében a reakció sebességét a következő képlettel számoljuk ki

$$r = kC_A \quad (4)$$

Ahol: k - sebességi állandó [s^{-1}],

C_A - kiinduló anyag koncentrációja [g/l].

Behelyettesítve a sebességi (4) egyenletbe a következő képletet:

$$C = \frac{n^0(1-\eta)}{V^0} = C^0(1-\eta) \quad (5)$$

η - hatásfok

A kapott egyenletet integrálva, kapjuk $-\ln(1-\eta) = kt$. Ábrázoljuk a $-\ln(1-\eta)$ az idő függvényébe. A

kapott egyenes meredekségéből megkaphatjuk a sebességi állandót.

Pszedo-másodrendű kinetikai modell

Ennél a modellenél a következő egyenletből kiindulva határoztuk meg a k sebességi állandót:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

Ahol: t -idő

q_e – egyensúlykor szorbeálódott nehézfém mennyiség

q_t – idopillanatban szorbeálódott nehézfém mennyiség

Ábrázolva a $t/q_t = f(t)$, az egyenes meredekségéből a fenti egyenletnek megfelelően számítottuk ki a sebességi állandót [14]

Részecskék közötti diffúziós (interpartikuláris) modell

A szorpciós mechanizmust a film diffúzió vagy a részecskék diffúziója határozza meg. Ezt a modellt Mckay és Poots dolgozták ki, amellyel az adszorpciós kinetikáját elemezhető. A részecskék közötti diffúzió felírható:

$$q_t = x_i + K\sqrt{t} \quad (7)$$

Ahol: q_t -a ráadszorbeálódott nehézfém mennyisége a t időpillanatban

K-sebességi állandó (mg g⁻¹ min^{0,5})

x_i – határréteg vastagság

Ábrázolva a $q_t=f(t^{0,5})$ kapuk egy egyenest és a kapott egyenes egyenletéből megkapjuk a k ($a = k$) értékét [15].

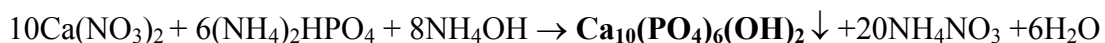
II. Gyakorlati rész

1. Felhasznált módszerek és anyagok

1.1. A hidroxipatit előállítása

A hidroxipatit előállítására leggyakrabban használt módszer a csapadékképződéses reakció. Ezen dolgozatban is ezt a módszert alkalmaztuk, amely a következőképpen valósítható meg: kalcium-azotátot és diammonium-foszfátot külön edénybe feloldunk desztillált vízben, ez a lépés a Ca^{2+} és PO_4^{3-} ionok létrejöttét eredményezi a vizes oldatban. A kalcium-nitrátból 0,5M-os, diammonium-foszfátból 0,3M-os oldatot készítünk. Mindkét oldat pH-ját ammónium-hidroxid hozzáadásával beállítjuk 11-es pH érték körülire. A pH értéket pH papírral ellenőrizzük.

A reakciót egy 2 L-es, mechanikus keverővel ellátott reaktorban végezzük. Először beletesszük a kalcium-nitrát oldatot, utána állandó keverés mellett (975 rot/min) hozzácsepegtetjük csepegtető tölcser segítségével a diammonium-foszfát oldatot. A hozzáadás elvégzése után a keverő fordulátát lecsökkentjük 550 rot/min-ra. A reakció folyamán a reakcióelegy pH-ját 9 felett kell tartani. A reakciót szobahőmérsékleten végeztük. Reakcióidő: 20 óra. A lejátszódó reakciót a következő reakcióegyenlet írja le:



A reakció során nyert csapadékot leszűrjük, desztillált vízzel átmoszuk és szárítószekrényben 105°C-on 24 órán át szárítjuk.

1.2. Szilíciummal módosított hidroxipatit előállítása

Az szilíciummal módosított hidroxipatitot a hidroxipatithoz hasonló módon, csapadékképződéses reakcióval állítottuk elő. Annyi eltéréssel hogy a reakcióelegyhez Na_2SiO_3 -t is hozzáadunk. A hozzáadott Na_2SiO_3 mennyiségétől függően különböző mennyiségben épül be a szilícium a HAP szerkezetébe. Mi 10% (tömegszázalék) szilícium tartalmú HAP-ot állítottunk elő. Ebben az esetben a reakció idő 8 óra. A reakció során nyert csapadékot leszűrjük, desztillált vízzel átmoszuk és szárítószekrényben 105°C -on 24 órán át szárítjuk. A kalcinálás 1000°C -on 1 órán át végezhető.

A folyamat a következő reakcióegyenlettel írható le:



1.3. A nehézfém és kalcium oldat készítése

A kadmium oldatokat kadmium-nitrátból $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, rézoldatokat réz-nitrátból $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, a kalciumoldatokat pedig kalcium-nitrátból $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ készítettük. A kalibrációs görbe felvételéhez a következő koncentrációjú oldatokat készítettük: 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-7}$, 10^{-7} mólkoncentrációban kifejezve. A szorpciós méréseket 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$ M-os oldatokkal végeztük. Az anyag feloldását, valamint az oldatok homogenitását ultrahangos keverő segítségével valósítottuk meg. A réz-nitrát oldathoz kevés salétromsavat adtunk, ez biztosította az anyag feloldódását.

2. Mérési berendezések és módszerek

2.1 Örlés

Az előállított anyagot porítani kell, hogy a célnak megfelelő formába hozzuk. Az anyagok porításával reakcióképességük intenzitásának növelése érhető el. Ez az eljárás golyósmalommal történő őrléssel valósítható meg. Az őrlés olyan mechanikai művelet, amely során a darabos szilárd anyag méreteit különféle erőhatások révén csökkenteni tudjuk. Az őrlés centrifugális-, gravitációs- és a súrlódó erő hatására jön létre.

Az őrlést *Pulverisette 6* golyósmalomban végeztük, kétszer 30 percet melynek során 1mm alatti szemcseátmérőjű terméket állítottunk elő. A malom felépítése henger alakú, amely tégelyébe behelyezzük az őrlendő anyagot és meghatározott tömegű, átmérőjű őrlőgolyókat.

Forgatás következtében a golyóknak az anyaggal és a tégely falával történő ütközései idézik elő az őrlést.

2.2 Szitálás

Az őrlés után szétválasztottuk az anyagot szemcseméret szerint. Erre a célra *Easy Sieve Retsch AS200* vibrációs szitát használtunk, amely a szitafenek és négy vízszintesen, egymás felett elhelyezkedő szitából áll. A mindegyik szita különböző szemcseméret elválasztását teszi lehetővé. A gyors vibrálás következtében a szitanyílásnál kisebb átmérőjű szemcsék áthaladnak a szitán, míg a nagyobbak visszamaradnak. Az eljárás során 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. Táblázat. A szitálást körülményei:

Amplitudó	Idő (perc)	Ismétlések száma
1	12	2
2	12	2
3	12	1

2.3 Infravörös spektroszkópia (IR)

A infravörös spektroszkópiát az anyagok szerkezetének vizsgálatára használják. Erre az úgynevezett valódi infravörös tartomány ($2500\text{-}25000\ \text{nm}$, $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$) alkalmas. A molekulával kölcsönhatásba lépő IR-fény energiája változást okoz a molekula rezgési energiájában. Adott molekulák rezgésének energiája és frekvenciája jellemző diszkrét értékeket vehet fel. E diszkrét energiaszintek közötti átmenet kiváltható gerjesztéssel, amikor a molekulát megfelelő hullámhosszú sugárzás éri. Az elnyel sugárzás adja az IR-színképet. Ez tulajdonképpen egy rezgési színkép és akkor jön létre ha közben a dipolusmomentum is megváltozik. A kovalens kötéssel összekapcsolt atomok többféle rezgést vehetnek fel, amelyek két alaptípusba sorolhatók: vegyérték és deformációs rezgések. A spektrumból, abból, hogy milyen hullámhosszú elektromágneses sugarak nyelődnek el következtetni lehet az anyagban lévő kötésekre, funkciós csoportokra.[¹⁶]

Az előállított anyagot IR spekroszkópiai vizsgálatnak vettük alá, hogy megállapítsuk valóban a kívánt anyag keletkezett és tartalmaz-e szennyeződések. Általánosan alkalmazott eljárás a szilárd halmazállapotú mintáknál a pasztilla technika. 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 infraáteresztő pasztillává válik. A kapott pasztillát két küvetta lap közé helyezzük és beletesszük egy számítógéppel összekötött spektrométerbe. A mérés 10-15 percig tart, a kapott spektrumból következtetünk az anyag szerkezetére. A pasztillázó anyagnak spektráltiszta, jó minőségű, száraz KBr-nak kell lenni. Az általunk használt IR készülék egy *Jasco FT/IR-615* típusú készülék.

2.4 BET

Porok fajlagos felületét valamely gáznak a szilárd por felületén létrejött fizikai adszorpciója és a felületen monomolekuláris réteget képező gáz-adszorbeátum mennyiségének mérése alapján határozzuk meg. A fizikai adszorpciót a gáz-adszorbeátum molekulái és a vizsgált por adszorbeáló felülete közti viszonylag gyenge erők (van der Waals-erők) hozzák létre. Az adszorbeált gáz mennyiségét tömeg szerinti, térfogatos vagy folyamatos áramlási módszerrel mérhetjük.

A méréseket alacsony hőmérsékleten a cseppfolyós nitrogén forráspontján (-198°C-on) és 1 bar alatti nyomáson végzik. Mérés előtt a mintát gáztalanítják. A nitrogén gáz adszorpcióját mérjük a szilárd minta felületére. Az adszorbeált gáz mennyiségéből kiszámítható a fajlagos felület a BET (Brunauer, Emmett és Teller elmélete) módszerrel.

2.5 SEM (Pásztázó elektronmikroszkóp)

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM, Scanning Electron Microscope) alapját a televíziós elv képezi. Lényege, hogy egy adott tárgyat vékony pásztázó sugárral soronként képpontokra bontunk és elektromos jellánccá alakítunk át, majd egy leképező monitorban szinkron működő pásztázással újra összefüggő képpé állítunk össze. A vizsgálandó tárgy pásztázandó területe igen kicsiny, de azt nagyszámú finom képpontra bontjuk fel. A nagyfelületű képernyőn megjelenő kép ugyanannyi képpontból áll, a kép viszont sokszorosán nagyobb. A pásztázó elektronmikroszkóp

nagyítása tehát e két terület közötti arányból adódik. A SEM 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. Az általunk használt berendezés *Philips XL30 ESEM-FEG* típus [17].

2.6 Coulter-counter módszer

A csapadékképződési reakció során keletkezett HAP szuszpenziót alkotó szemcsék méretét a Counter Coulter szemcseméret analízátor segítségével mérjük, melynek mérési tartománya 0,01-300 μm . A berendezés működési elve a lézerefény diffrakcióján alapszik (375 hullámhossz). A monokromatikus lézerefényt egy speciálisan kialakított kvarckristály biztosítja. Méréskor a szemcsék lézerefénybe kerülnek. Ezek a szemcsék különböző módon szórják szét a fényt, olyan szögben, mely fordítottan arányos a szemcseméret nagyságával. A szög intenzitását különböző fényérzékeny detektorral méri, melyek a mintát tartalmazó cellát több szögből is éri. A szuszpenzió átjutott lézerefény energiája arányos a szuszpenzióban található szemcsék mennyiségével, így igen híg szuszpenziót kell használnunk, annak érdekében, hogy értékelhető szórt fény intenzitást kapjunk.

A mérendő anyagot szuszpenzió formába beadagoljuk a Coulter-counter készülék mérőcellájába, ahol a minta ultrahanggal van diszpergálva és a szuszpenziós közeg kétszeresen desztillált víz. A készülék az eredményeket a számítógépbe továbbítja, ahol egy program segítségével kiszámítható az átlagos részecskeméret. Az általunk használt berendezés típusa: *Shimadzu SALD-7101*

3. A szorpció mérésére használt módszerek és berendezések

Az oldatban lévő nehézfémion koncentrációjának változását potenciometriás eljárással követtük nyomon. Az elektródpotenciált önmagában nem lehet meghatározni, ezért az elektródot egy másik állandó potenciálú elektróddal, galvánelemmé kapcsolják össze és mérik a cella elektromotoros erősségét (e.m.e) nulla áramerősség mellett. Az eljárás azon az elven alapszik, hogy az oldatba merülő munkaelektrod és referencia elektród potenciálja közti különbséget mérjük. Ebből a különbségből következtetni lehet az oldatban lévő nehézfémion koncentrációra. A potenciometriás eljárások két fő csoportra oszthatók: potenciometriás titrálásra (volumetriás módszer) és direkt potenciometriára. A direkt potenciometria a legegyszerűbb eljárás az ionkoncentráció meghatározására. Közvetlenül az elektródpotenciál mérésével meghatározható a

koncentráció kalibrációs és addíciós módszerrel. Az általunk végzett mérések elvégzésére a kalibrációs módszer alkalmasabb, ezért ezt a módszert használtuk.

Az oldatba merülő két elektród közül az, amelynek potenciálja a mintában jelenlevő valamely alkotó koncentrációjával van összefüggésbe indikátorelektroddnak, munkaelektroddnak nevezzük. A másik elektródot, amelynek potenciálja állandó vonatkoztatási-, vagy referenciaelektroddnak nevezzük. A munkaelektrod egy potenciometrikus szenzor, koncentráció-elektroddpotenciál transzduktor. A rendszer válasza nem mindig jól definiált paraméterekkel bíró, közvetlenül mérhető fizikai mennyiség (koncentráció, redoxipotenciál változás). Ilyenkor a válaszjelet egy mérhető fizikai természetű jellé kell átalakítani (elektroddpotenciál, abszorbancia). Azt a módszert, amely a jelátalakítást végzi, jelátalakítónak vagy szenzornak nevezzük.

Az elektroanalitikai eljárásokra nagyszámú elektródot használnak, amelyeket a potenciálmeghatározó folyamat alapján osztályoznak. Eszerint két csoport különböztethető meg:

- elektroncsere alapján működő elektródok
- ioncsere-egyensúly alapján működő elektródok.

a) Elektroncsere alapján működő elektródok

Az elektroncsere alapján működő elektródoknak több típusa van:

Nullfajú vagy redoxi elektródok

Nemes fémből (Pt, Au) vagy grafitból készült elektródok. Az elektródreakcióban nem vesznek részt. Az elektródpotenciált az oldatban lévő redoxi rendszer természete és a komponensek aktivitása határozza meg. Ezek az elektródok nem szelektív elektródok. Felületük módosul, gyakran kell tisztítani.

Elsőfajú elektródok:

A fém elektród a saját jól oldódó sójának az oldatába merül. Az elektródpotenciál kialakulásában egy elektrokémiai egyensúly vesz részt. Az elektródpotenciál a Nernst-egyenlet szerint a fém kation aktivitásától függ:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log a_{M^{n+}} \quad (8)$$

A leginkább használatos elsőfajú elektródok: Ag, Cu, Hg ritkábban a Zn, Cd, Pb elektródok. Hátrányuk, hogy működésüket az oldatban jelenlevő redoxi rendszerek zavarják.

Másodfajú elektródok:

Ebbe a csoportba tartoznak a referencia elektródok. Az elektród egy fémből és az őt körülvevő rosszul oldódó sóját tartalmazó bevonatból áll. Az elektrolit pedig a csapadék anionjának egy jól oldódó vegyülete. Az elektród tehát két határfelületet tartalmaz. Az elektródpotenciál kialakulásában egy elektrokémiai és egy kémiai egyensúly vesz részt. A leggyakrabban használt másodfajú elektródok az ezüst - ezüst-klorid és a kalomelelelektrod.

Harmadfajú elektródok:

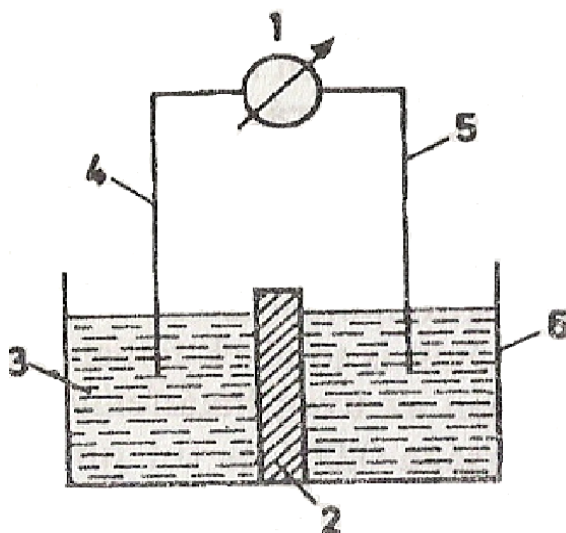
Az elektródpotenciál kialakulásában az elektrokémiai folyamat mellett két kémiai egyensúly is szerepet játszik. [18]

b) Ioncsere-egyensúly alapján működő (ionszelektív) elektródok

Az ionszelektív elektródokat aszerint, hogy milyen komponenst érzékelnek, két csoportba osztjuk:

- anionérzékeny (pX-érzékeny)
- fémionérzékeny (pM-érzékeny) elektródok.

Az utóbbi csoportba soroljuk a pH-érzékeny elektródot is.

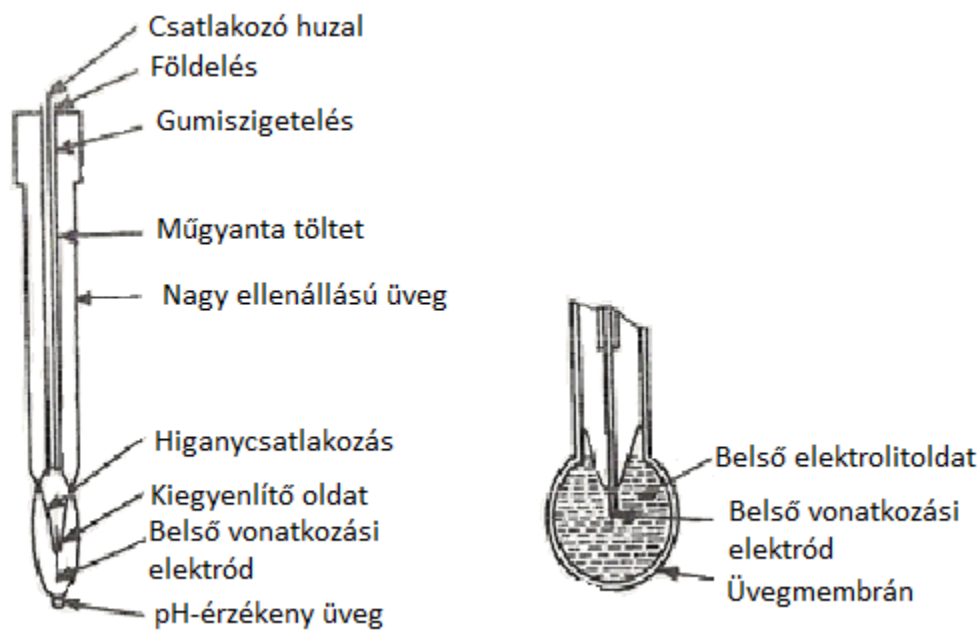


3. Ábra. Egy ionszelektív elektród elvi felépítése: 1- mérőműszer, 2- membrán, 3- belső elektrolit, 4- belső viszonyító elektród, 5- külső viszonyító elektród, 6- a meghatározandó oldat.

Az ionszelektív elektródok olyan potenciometrikus érzékelők, amelyekben az elektródpotenciál két fázis határán bekövetkező szelektív ioneloszlás következtében jön létre. A fázishatárt szilárd vagy cseppfolyós halmazállapotú ionszelektív membránok képezik. A membránok a térnek olyan részei, amelyek két fázist választanak el oly módon, hogy módosítják a fázisok közti anyagtranszportot. A szelektív iontranszportot különböző folyamatok hozhatják létre: ioncsere, elektroncsere, adszorpció, extrakció vagy határfelületi kinetikus folyamatok. Ezen folyamat során alakul ki a membránpotenciál (elektródpotenciál), amelyet a legtöbb esetben kapcsolatba lehet hozni a membránnal érintkező oldat ionjainak aktivitásával.

Az ionszelektív szenzorokon jól meghatározott körélmények között reverzibilis elektródpotenciál jöhet létre, amelyet egyetlen ionféleség határoz meg. Az ionszelektív elektródok manapság egyre elterjedtebbek az analitikai gyakorlatokban, ez az eljárás számos előnyének köszönhető: jól meghatározott válaszfüggvény, nagy érzékenység, nagy szelektivitás, rövid válaszidő, kis anyagfogyasztás.

A **pH érzékeny üvegelektrodok**, a leggyakrabban alkalmazott elektródfajták, melyek az oldatban lévő hidrogénion koncentráció meghatározására szolgálnak. Ez egy üvegcső-szárból áll, melynek a végére egy gömb formájú pH érzékeny membrán van forrasztva. A gömb kiegyenlítő oldattal van megtöltve, amely 7-es pH-jú foszfátpuffer. Miután az elektródot az oldatba helyezük, ioncsere jön létre az oldatban lévő H^+ - ionok és a membrán Na^+ vagy Li^+ ionjai között. Általában $1 < pH < 14$ tartományba használhatók. [18]



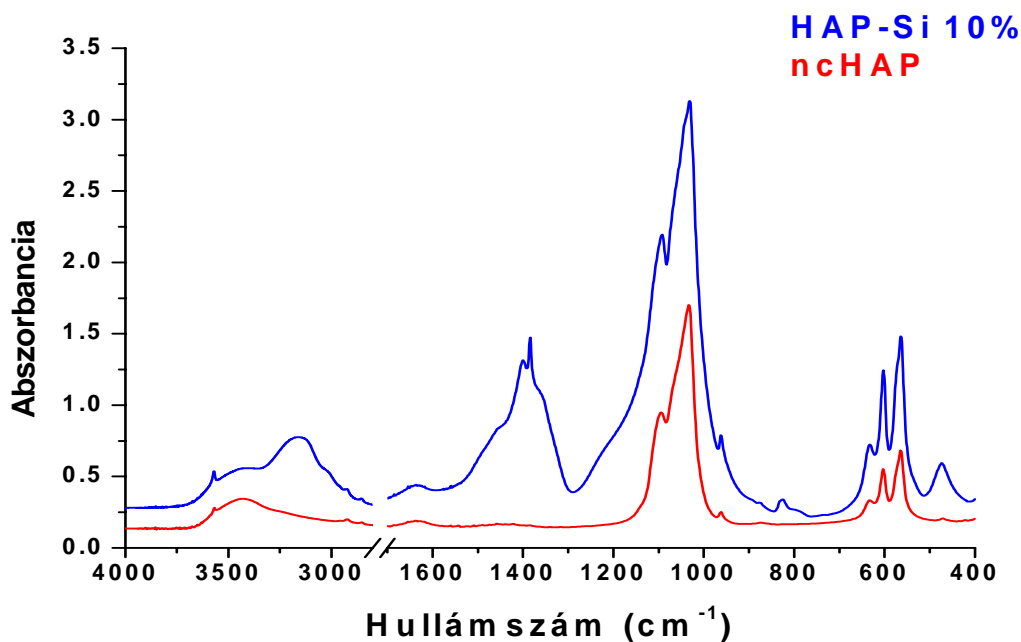
4. Ábra. A pH-érzékeny üvegelektrod felépítése

Munkám során direkt potenciometriás eljárást alkalmaztam, kalibrációs módszerrel. Az elektródpotenciál mérésére egy Digitronix DXP-2040 potenciométert használtunk, melyhez hozzákapcsoltunk, mint munkaelektrod egy *TACUSEL PCU 2M* kadmium, illetve réz szenzort és egy referencia elektródot (KNO_3). Mértük a feszültséget a két elektród között.

A minta pH-ját digitális pH mérővel mértük, melynek típusa *pH Electrode SenTix 41-3*. Elektrokémiai cellaként egy duplafalú üvegreaktort használtunk, melynek állandó hőmérsékletét egy *Falco FA-90* típusú termosztát biztosította. A keverést egy *Falco F-20* típusú mágneses keverővel valósítottuk meg.

4. Mérési eredmények és adatok feldolgozása

4.1 Infravörös spektroszkópia



5. Ábra. A 10%-os HAP-Si és a HAP IR spektruma.

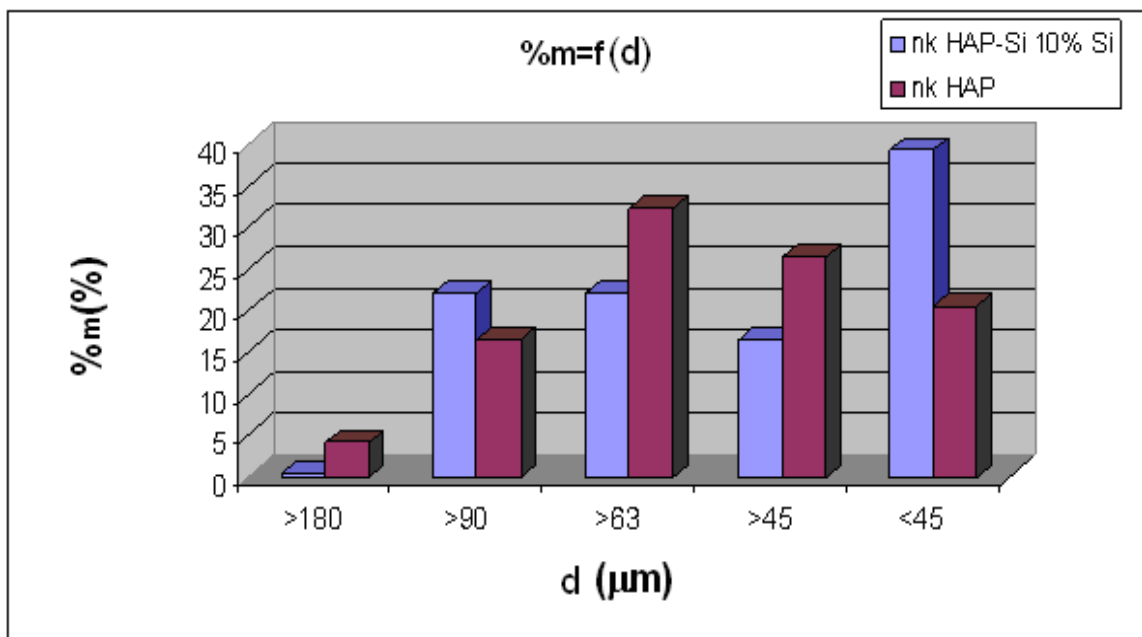
A kapott szilíciumos hidroxiapatitot azért vizsgáltuk infravörös spektroszkópiával, hogy megállapítsuk a szilícium beépülését a hidroxiapatit szerkezetébe és hogy keletkezett-e más szekunder fázis.

3. Táblázat. Az IR spektrum kiértékelése:

Frekvencia (cm ⁻¹)	Rezgések
560	Aszimmetrikus PO ₄ ⁻³ csoportban P-O kötés
600	Aszimmetrikus PO ₄ ⁻³ csoportban P-O kötés
1030	P-O szimmetrikus és aszimmetrikus rezgések
1100	P-O szimmetrikus és aszimmetrikus rezgések
3570	Si-OH

A foszfátionban fellépő rezgések adják a hidroxiapatitban a legnagyobb abszorbanciát. Összehasonlítva a nem kalcinált hidroxiapatit és a szilíciumos hidroxiapatit spektrumát látható hogy a szilícium beépülése a HAP rácsba a tetraédes PO₄⁻³ 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.

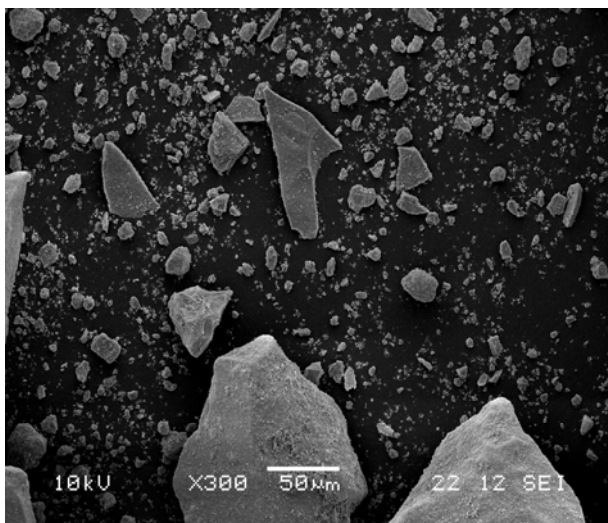
4.2. Szítálás



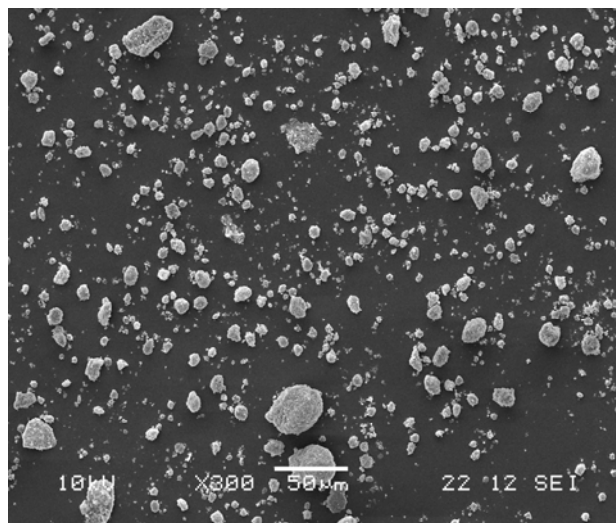
6. **Ábra.** A különböző szemcseátmérő szerinti elválasztás során nyert mennyiségek aránya a HAP és HAP-Si esetében.

4.3. SEM

a)



b)



7. **Ábra.** A HAP-Si (a) és HAP (b) SEM képe.

A SEM képek illusztrálják a HAP-Si és a HAP morfológiai különbségeit. A szilíciumos hidroxipatitnál a szemcsék durvábbak a hidroxipatit esetében finomabb szemcsék láthatók, nagyobb a homogenitás.

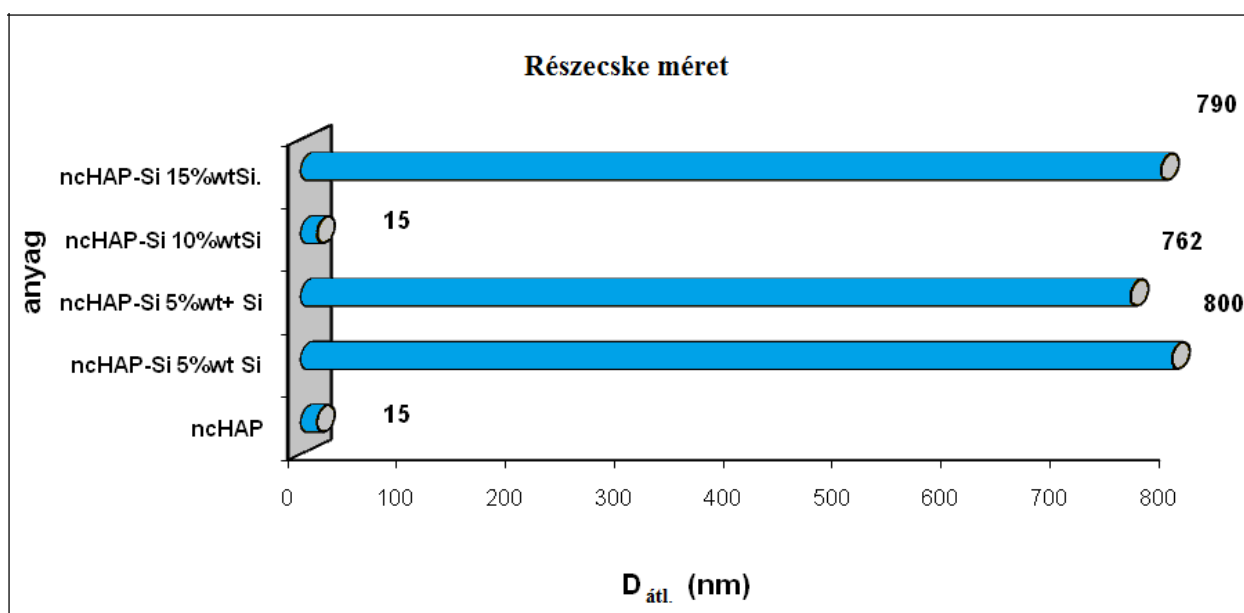
4.4 BET

Az alábbi táblázatban fel van tüntetve a szilíciumos hidroxiapatit és a hidroxiapatit BET mérése által kapott eredményei. Látható, hogy a szilíciummal módosított hidroxiapatitnak sokkal nagyobb a fajlagos felülete és porozitása, mint a hidroxiapatitnak.

4. Táblázat. A HAP és HAP-Si fajlagos felülete és átlag porozitása

Anyag	Fajlagos felület (m ² /g)	Átlag porozitás (mL/g)
HAP nc	54.3769	0.1483
HAP-Si 10% nc	124.3709	0.4562

4.5. Coulter-Counter mérés

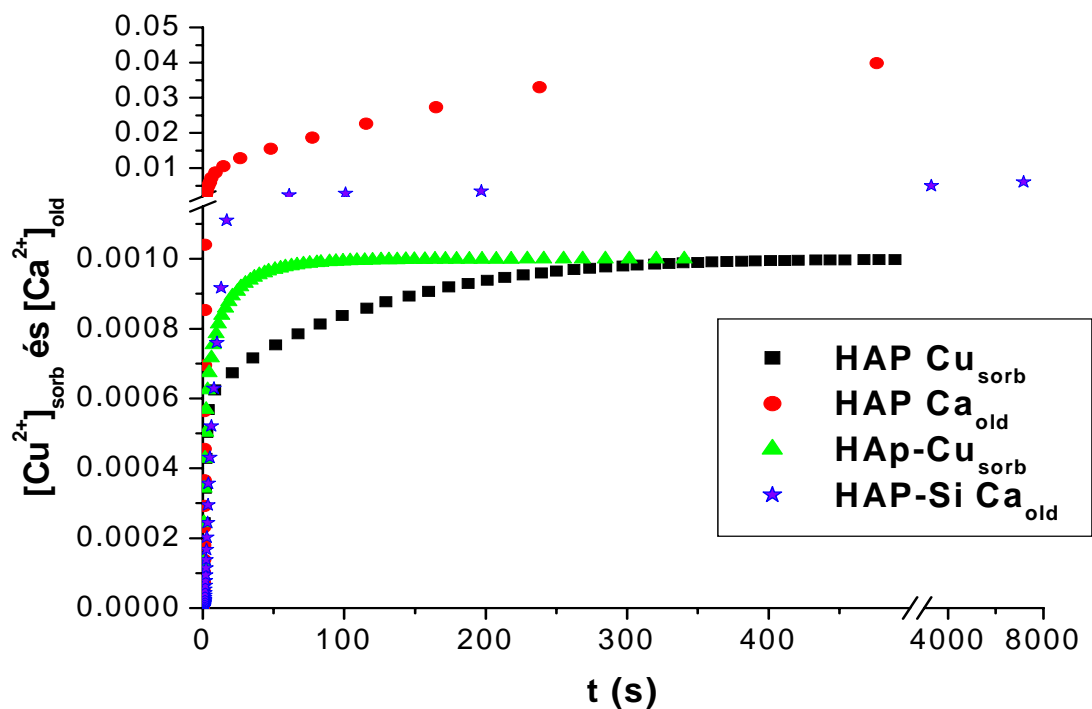


8. Ábra. Különböző szilícium tartalmú apatitok és a hidroxiapatit átlag szemcseátmérője.

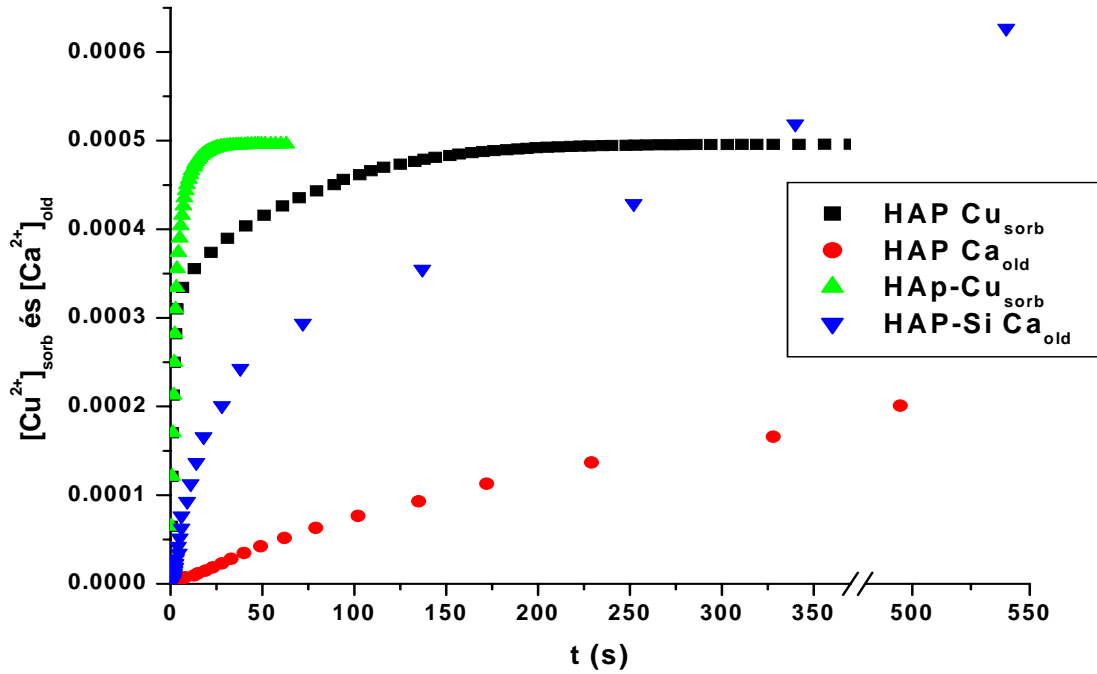
Összehasonlítva a HAP-Si10% és a HAP átlag szemcseátmérőjét más szilícium tartalmú anyagokkal, látható, hogy ezek szemcsemérete jóval kisebb a többihez képest.

4.6. Szorpciós mérési adatok feldolgozása

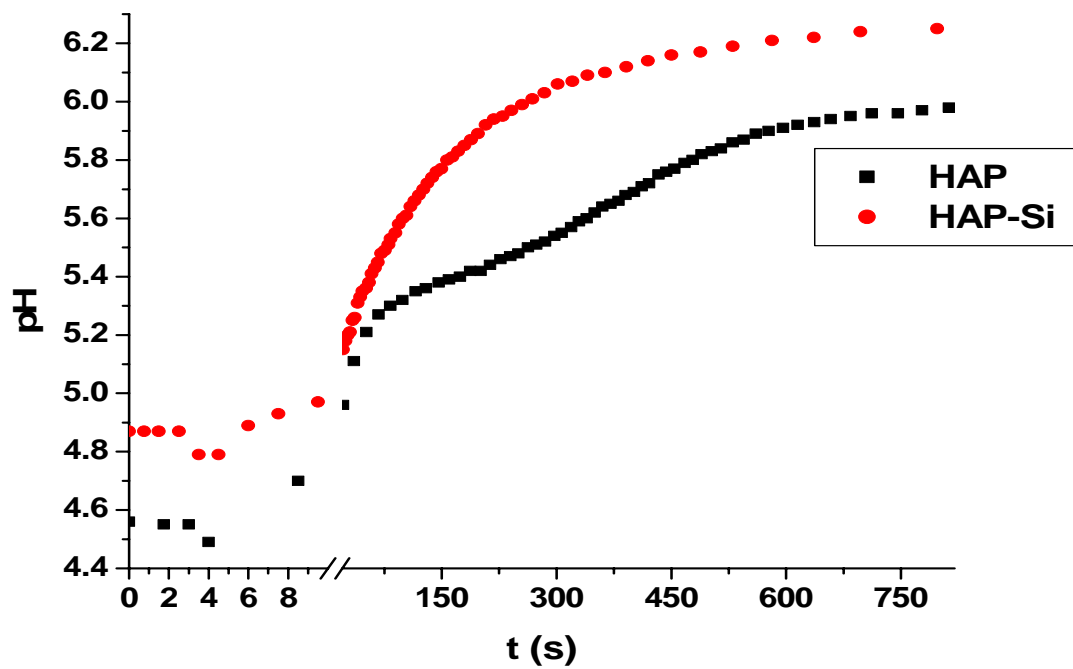
4.6.1. A réz szorpciója:



9. Ábra. Cu^{2+} ion szorpciója hidroxiapatitra és szilíciumos hidroxiapatitra, 10^{-3} M-os koncentráció esetén.

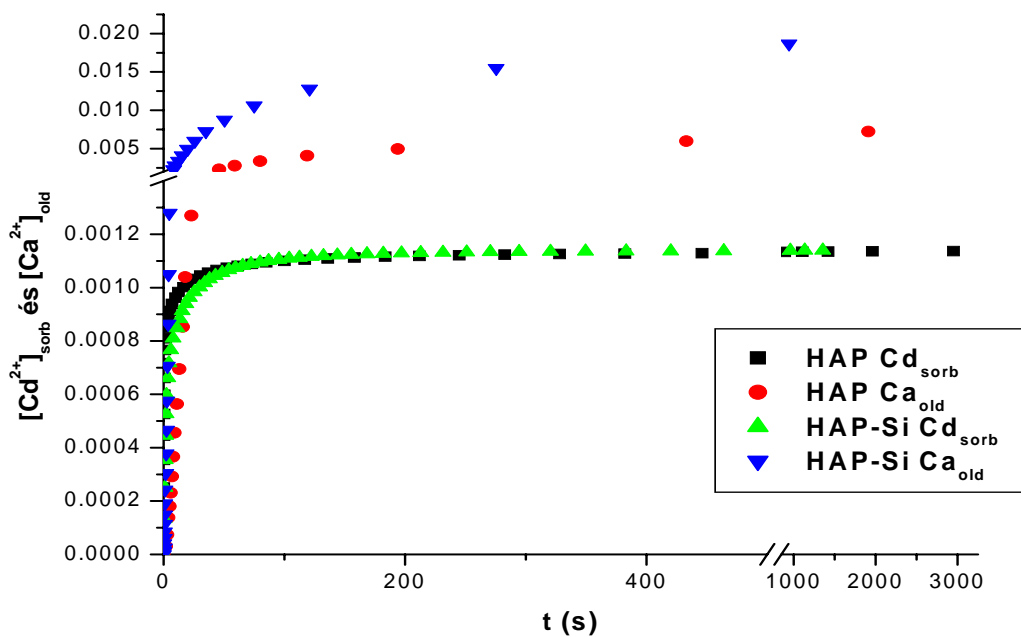


10. Ábra. Cu^{2+} ion szorpciója hidroxiapatitra és szilíciumos hidroxiapatitra, $5 \cdot 10^{-3}$ M-os koncentráció esetén.

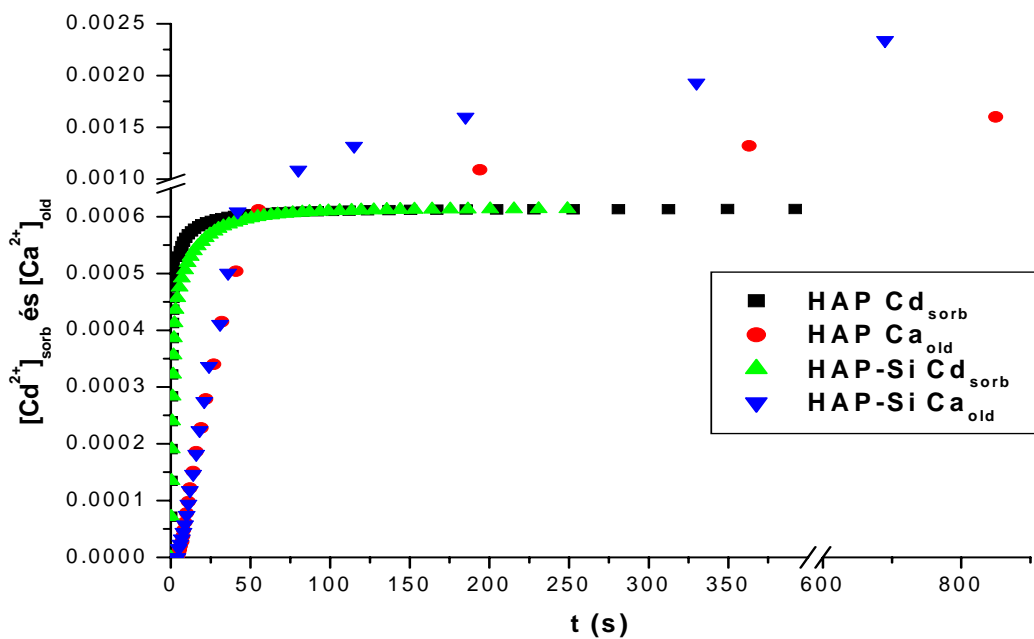


11. Ábra. A Cu szorpció folyamata során mért pH változás HAP és HAP-Si esetén 10^{-3} M-os koncentrációnál.

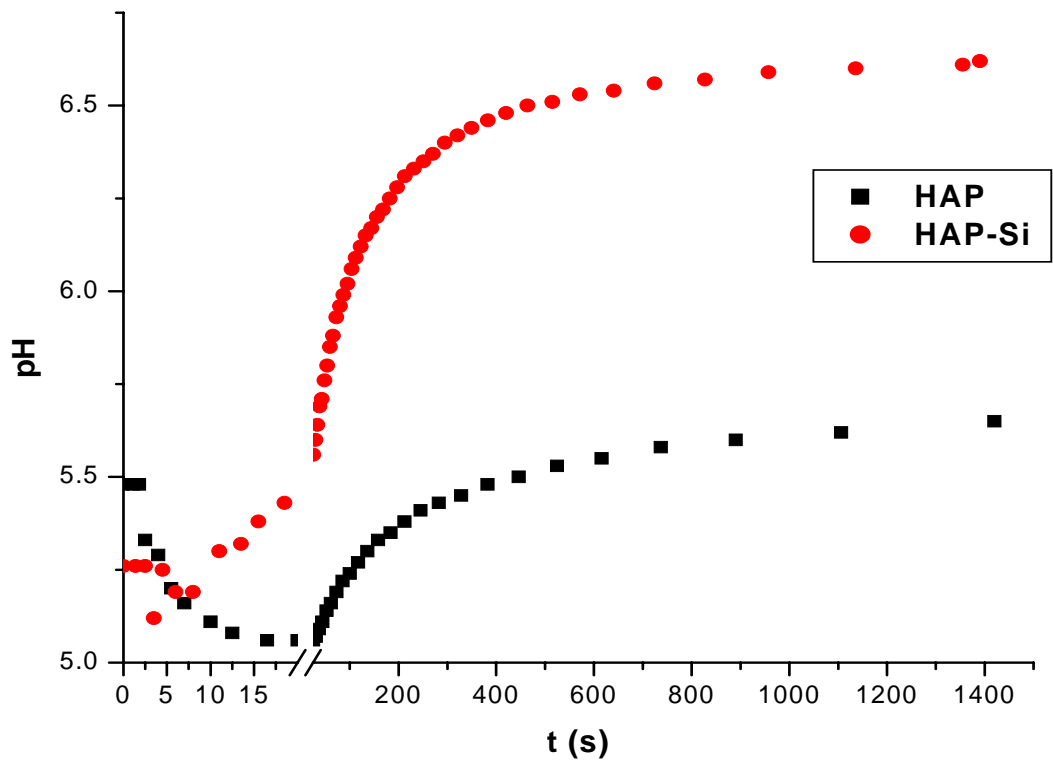
4.6.2. A kadmium szorpciója:



12. Ábra. Cd²⁺ ion szorpciója hidroxiapatitra és szilíciummal módosított hidroxiapatitra, 10⁻³ M-os koncentrációjú oldat esetén.



13. Ábra. Cd²⁺ ion szorpciója hidroxiapatitra és szilíciummal módosított hidroxiapatitra, 5*10⁻³ M-os koncentrációjú oldat esetén.



14. Ábra. A Cd szorpciós folyamata során mért pH változás HAP és HAP-Si esetén 10^{-3} M-os koncentrációnál.

5. Következtetések

- A szorpciós folyamatok során kapott adatokból jól kitűnik, hogy sokkal több Ca ion válik ki az oldatba, mint amennyi nehézfém szorbeálódik a különböző típusú apatitokra.
- A szilíciummal módosított hidroxiapatitból a sima hidroxiapatithoz képest több Ca ion válik ki.
- A szorpció 99,9%-ban néhány perc alatt lejátszódott, viszont a Ca ion kilépése az oldatba még órák után is megfigyelhető volt kis mértékben.
- Valamint az is megfigyelhető volt, hogy a szorpció kezdetétől számított 24-28 óra elteltével az oldat Ca ion tartalma kismértékű visszacsökkenést mutatott.
- Megfigyelhető, hogy szilíciummal módosított hidroxiapatitot alkalmazva a kívánt hatásfokot kevesebb idő alatt elérhetjük, mint a sima hidroxiapatit esetében. Ez alátámasztja a szilíciummal módosított hidroxiapatit jobb szorpciós tulajdonságait.
- Az a tény, hogy a Cd szorpciója HAP-ra, 10^{-3} M-os koncentrációnál csak 99,6%-ba ment végbe, a HAP szorpciós kapacitásának határát jelentheti. Ez a grafikonból nem tűnik ki.
- Minden esetben megfigyelhetjük, hogy a szorpciós folyamat elején az oldat pH-ja kismértékű csökkenést mutat, majd növekedni kezd.
- Szilícium hozzáadásával megváltoznak a hidroxiapatit mechanikai tulajdonságai, ebből kifojólag nehezebben őrlődött mint a hidroxiapatit.

Könyvészet

- ¹. D. M., D. B., E. C., **Cadmium fixation by syintetic hydroxiapatit in aqueos solution – Thermal behavior**, *Journal of Hazardous Matarials A137* 453-460 (2007)
- ². S. Bruckner, G. Lusvardi, L. Menabue and M. Saladini, **Effect of Cu²⁺ ion on the structural stability of synthetic hydroxyapatite**. *J. MATER. CHEM.*, 3(7), 715-719.1993
- ³. F. Fernane, M.O. Mecherri, P. Sharrock, M. Hadiouia, H. Lounici, M. Fedoroff, **Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic.**, *Materials Characterizations* 59 (2008) 554–559.
- ⁴. 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)
- ⁵. Sergey Dorozhkin, Oguzhan Gunduz és Faik N. Oktar Moscow, Russia, **The differces between the direct and sol-gel synthese of silicon-contained calcium phosphates**
- ⁶. Gibson, I. R., Best, S. M., Bonfield, **Chemical characterization of silicon-substituted hydroxiapatit**, *Journal Biomed. Mater. Res.*, 44, 422-428, (1999)
- ⁷. 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
- ⁸. Hans Breuer: *Kémia atlasz*, Athenaeum kiadó 2000
- ⁹. http://hu.wikipedia.org/wiki/Iv%C3%B3v%C3%ADz_szabv%C3%A1nyok_el%C5%91%C3%ADr%C3%A1sai
- ¹⁰. Fonyó Zsolt, Fábry György: **Vegyipari művelettani alapismeretek**, Budapest 2004
- ¹¹. Dr. Wolfram Ervin: *Kolloidika*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1994
- ¹². S. K. Lower, P. A. Maurice, S. J. Traina, E. H. Carlson, Aqueous Pb sorption by hydroxyapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies, *American Mineralogist*, 83, 147–158, **1998**
- ¹³ M. Fedoroff, G. Lefevre, M. Duc, S. Milonjic, C. Neskovic, Sorption Mechanisms and Sorption Models, *Materials Science Forum*, 453-454, 305-314, **2004**, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.453-454.305

¹⁴. I.S., A.O., S.R., M.M., **Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxiapatite**, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 876-884

¹⁵ J.C. Igwe, O.F. Mbonu és A.A. Abia: **Sorption Kinetics, Intraparticle Diffusion and Equilibrium Partitioning of Azo Dyes on Great Millet (Andropogon sorghum) Waste Biomass**, *Journal Of Applied Sciences* 7 (19), 2840-2847, 2007

¹⁶ . Bódis Jenő: **A szeves kémia alapjai**, *Presa Universitară Clujeana*, Kolozsvár, 2006

¹⁷ . http://hu.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1szt%C3%A1z%C3%B3_elektronmikroszk%C3%B3p

¹⁸ . Kékedy László: **Műszeres analitikai kémia**, 1 kötet, EME kiadása, Kolozsvár, 2005