

Szerző: Szatmári Gizella

Babes – Bolyai Tudományegyetem,
Kémia és Vegyészmérnöki kar,
Vegyészmérnöki szak, IV. év.

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

A hidroxapatit kristályosodási kinetikájának vizsgálata

Témavezető: Barabás Réka, egyetemi adjunktus,

Babes – Bolyai Tudományegyetem,

Kémia és Vegyészmérnöki kar, mérnöki tanszék,

A termék általános leírása

A hidroxiapatit (hidroxilapatit, HAP) általánosan ismert, mint jó bioaktivitással rendelkező, a kemény és lágy szövetekbe könnyen beépülő csontszerű alapanyag.

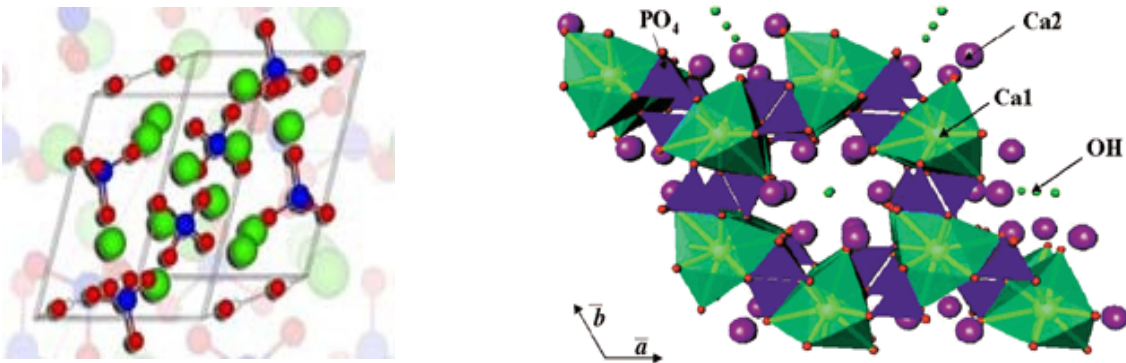
Egyik legfontosabb ásványi alkotóeleme a csontoknak és a fogaknak, a csontszövet szerves részének mintegy 70 – 85 % - át teszi ki, ezért fontos szerepet tölt be a sebészeti (ortopédia) , fogorvosi és újabban a plasztikai sebészeti beavatkozásokban is.

Több formában is felhasználják, pl. kerámiák, (granulátumok) szemcsék, finom porok, folyékony implantátumok, stb. az alkalmazási területnek megfelelően.[1.11]

A hidroxiapatit egy ásvány, a trikálcium-foszfát (csonthamu), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ és a kalcium-hidroxid (oltott mész) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dupla sója, összmolekulaképlete $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mivel egy kristály cellaegysége két molekulából tevődik össze.

A biológiai (természetes) HAP nehezen oldódik vízben és azonos kristályszerkezettel rendelkezik mint a vegyi úton előállított HAP, mely elemi cellája 10 Ca^{2+} , 6 $(\text{PO}_4)^{3-}$ és 2 $(\text{OH})^-$ ionokat tartalmaz.

Szerkezete: az elemi cella felépítése



1.ábra HAP szerkezete

Az utóbbi évtizedekben nagy hangsúlyt fordítottak olyan kutatásokra, melyek célja a sebészeti beavatkozásokra (pl.csontpótlás, implantátumok) alkalmas bióanyagok előállítása volt.

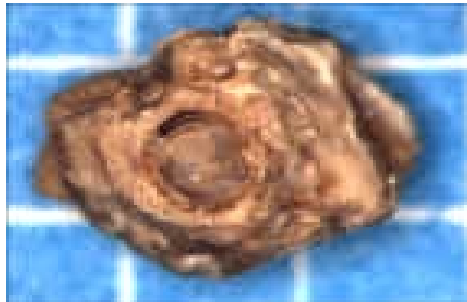
Korábban az implantátumok fejlesztése során az volt a cél, hogy minél jobban megközelítsék a pótolni kívánt szövet tulajdonságait, ma már az elvárások sokkal nagyobbak, a területen végzett tanulmányok lehetővé tették a szövet és beültetett idegen anyag között végbemenő folyamatok mikroszkópikus, sejt szintű vizsgálatát, így a cél már nem csak a pótlás, hanem a szövet regenerálódásának elősegítése is. Olyan anyagösszetételek kidolgozása, melyek beépülve a szervezetbe, minél könnyebben és rövidebb idő alatt lebomoljanak és megindítsák a természetes csontképződés folyamatát.

Nagyon jól kezelhetőnek és az élő szervezet szempontjából jól tolerált anyagoknak számítanak a kalcium-foszfát alapú kerámiák, melyek nagyon hasonlóak az emberi csontszövet szerves részének fő alkotóeleméhez, a hidroxipatitához. Összetételükben fontos a **Ca/P** arány (**1.5-1.67**). [3]

Gyakorlatilag a gyógyászatban két féle változata terjedt el: a **trikalcium-foszfát** (Ca/P= 1.5) és egyes **apatitok**, pl: hidroxipatit (Ca/P= 1.67), fluorapatit (FAP), stb. .

Trikalcium – foszfát: (TCP) - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Két féle módosulata ismeretes, a β - illetve α - *trikalcium-foszfát*. Mind a két módosulat biokompatibilis és gyorsan felszívódik a szervezetbe beültetés után, de a gyógyászatban inkább a β -trikalcium - foszfátot használják.



2. ábra TCP

Apatitok

A csontok és fogak ásványi részét kalcium és foszfor alapú apatitok képezik, melyek szerkezete és tulajdonságai hasonlóak a HAP kristályokéhoz.

Az apatitok csoportjába tartozó ásványok, $\text{M}_{10}(\text{Z}\text{O}_4)_6\text{X}_2$ molekulaképletű vegyületek, melyek hexagonális prizma formában kristályosodnak.

Az apatitok összetétele változó, a különböző ionok beépülésével más-más apatitok képződnek, melyek tulajdonságai többé vagy kevésbé eltérőek lehetnek.

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 megfelelő forma, fizikai-, kémiai- és mechanikai sajátosságok, a megfelelő szerkezet, az érintkezési felületen végbemenő biokémiai folyamatok: abszorpció, lebomlási-, felszívódási idő jól befolyásolhatók a különböző előállítási módszerek és paraméterek megválasztásával, valamint adalékanyagok (felületi feszültséget módosító: kitozán, zselatin, amidon, stb.) hozzáadásával.

Előállítás

A hidroxiapatit előállítására több eljárást dolgoztak ki : - biológiai alapanyagokból,
- csapadékképzéssel,
- szol – gél eljárással,
- szilárd fázisban,
- hidrotermikus úton

lejátszódo folyamatok megvalósításával.

Ezen módszerek közül a leginkább a csapadékképződésén alapuló eljárást alkalmazzák, a könnyen megvalósítható feltételek: (szobahőmérséklet, atmoszferikus nyomás, stb.) , a nagy tisztaság és magas hozam elérése miatt.

Mivel ez a módszer bizonyult a legmegfelelőbbnek, többen is foglalkoztak vele, megpróbálták minél hatékonyabban és a felhasználási terület elvárásainak leginkább megfelelő módon előállítani különböző reagensek, paraméterek és adalékanyagok hozzáadásával.

Különböző irodalmi forrásokban, szaktanulmányokban leírt előállítási módszerek :

1.A **Yagai** és **Aoki** által kidolgozott módszert a következő reakció írja le:



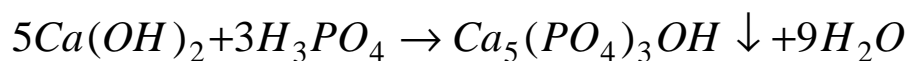
A kapott kristályok alakja, mérete és fajlagos felülete nagymértékben függ a reakció körülményeitől: a hőmérséklettől és a reagens adagolási sebességétől.

Az adagolási sebesség meghatározza a kapott HAP tisztasági fokát és összefüggésben van a reakció végén kapott pH értékkel is.

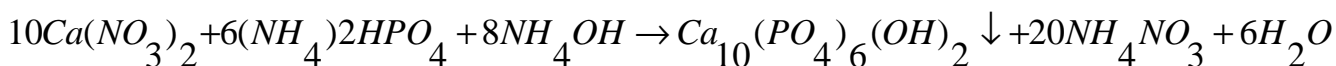
A reakció hőmérséklete határozza meg, hogy mono- vagy polikristályok keletkeznek.

Ha a hőmérséklet kisebb mint 60°C , akkor monokristályok képződnek, ha pedig meghaladják ezt a 60°C-os átalakulási hőmérsékletet akkor polikristályok keletkeznek.

2. Akao és munkatársai állítottak elő először kalcium-hidroxidból és orto-foszforsavból hidroxiapatit port , az alábbi reakció alapján:



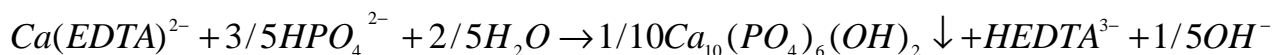
3. Jarcho és munkatársai kidolgozták a kalcium nitrát $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ és diammonium-hidrogén- foszfát $(NH_4)_2HPO_4$ kémiai reakcióján alapuló lecsapásos módszert, mely a következő egyenlettel írható le:



Úgy jártak el, hogy a $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ vizes oldatához hozzáadták a $(NH_4)_2HPO_4$ vizes oldatát. A reakció szobahőmérsékleten, 10 és 12 közötti pH értéken 24 óra alatt játszódott le. Az így kapott csapadékot 140 °C-on és 0,3 MPa-on 2 órát hidrotermikusan kezelték.

A 1,5 és 1,67 közötti Ca/P arány bizonyította a rosszul kristályosodó szerkezetet valamint a kétfázisú (HA + β - TCP) szerkezetek jelenlétét, 1100 °C-on való zsugorítás (szinterelés) után. Pálcika alakú kristályok keletkeztek.

4. Janackovik és munkatársai megváltoztatták a homogén lecsapásos módszert, az alábbi reakciót alkalmazva:



A módosítás abban valósult meg, hogy a lecsapáshoz nem nátrium-hidroxidot (NaOH) hanem húgysavat adtak, mely egy homogénebb csapadékképződést és további HAP átalakulását eredményezte a pH változásának köszönhetően, melyet a húgysav hidrolizise idézett elő.[4]

Az említett eljárások közül leginkább a kalcium-nitrát $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és diammonium-hidrogén- foszfát $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kémiai reakcióján alapuló módszert alkalmazzák, a könnyen megvalósítható feltételek és a jó hozammal nyerhető HAP kristályok miatt.

Precipitációs kristályosítás

A kristályosítás jelentős szerepet játszik a szerves és szervetlen vegyipar alap-, adalék – és hatóanyag gyártási folyamataiban (pl. gyógyszer- és növényvédőszer-ipar, vegyszergyártás). Szabályozott kristályosítással lehetőség van a szemcsés anyagok megfelelő kémiai tisztaságának és fizikai paramétereinek meghatározására (pl. a kristályszerkezet és forma, szemcseméret és -eloszlás, polimorf módosulatok stb.).

A kristályosítás a szilárd fázisú végtermék megjelenési formáját leginkább meghatározó vegyipari művelet.[10]

A műveleti cél általában a kristályosítással nyert szilárd halmazállapotú termék kémiai és fizikai tulajdonságainak pontos beállítása.

Az életminőség javítása, az új és egyre hatékonyabb funkcionális anyagok iránti igény új irányvonalakat jelölt ki az ilyen új típusú egynemű vagy kompozit formájú termékek előállítására alkalmas módszerek és eljárások kutatása területén.

A csapadékképzésődésen alapuló kristályosítás gyakran használt eljárás mind a gyógyszeriparban, mind a vegyipar egyéb területein az értékes szilárd komponens kiválasztására.

„ A vegyészmérnök számára az oldatból történő csapadékképzés meglehetősen rejtélyes folyamat ” (Mersmann, 1988).

A precipitáció nehezebben értelmezhető, mint az egyéb kristályosítási eljárások, mivel több, egyidejűleg végbemenő folyamatot foglal magába (Meyerson, 2002):

- nagyon gyors gócképződés,
- növekedés,
- agglomerálódás.

A precipitációs folyamatok fontosabb jellemzői:

1. A reakció során kivált csapadék alig oldódik az oldószerben, amelyben a reakciólejárás történik, ezért a kiválás rendkívül magas túltelítési szint mellett megy végbe.

2. A magas túltelítés miatt a gócképződés játszik vezető szerepet a precipitációs folyamatban: nagyszámú, apró kristály keletkezik.

Irodalmi adatok szerint a részecskeszám $10^{11} - 10^{16}$ db/cm³, a szemcseméret 0.1 és 10 µm között van (Myerson).

3. A túltelítettség csak a reakciópartnerek elegyítésével jöhet létre és a gócképződési sebességet a folyadék főtömegében kialakult lokális túltelítés szabja meg, amely az oldatok érintkezésekor a folyadék – folyadék határfelületen pillanatszerűen kialakul.

A szemcseméretet befolyásoló paraméterek precipitációs kristályosításnál

1. A reakciópartnerek kiindulási koncentrációja

A reakciópartnerek bármelyikének vagy mindkettőnek a koncentrációját csökkentve kisebb túltelítési szintek alakulnak ki a precipitációs folyamat során, ami a gócképződési sebesség csökkenését eredményezheti.

2. A kevertség mértéke, keverés intenzitása

A keverés intenzitása az egyik legfontosabb paramétere a precipitációs kristályosításnak. Jelentős hatással van a lokális túltelítés mértékének alakulására és az agglomerálódásra, ugyanis az elsődlegesen képződő nagy számú és kis méretű szemcsék nagy felületienergiájuk miatt hajlamosak az összetapadásra, sok esetben erős kötéseket

alakítva ki. Az agglomerálódás mértéke a keverés intenzitásának fokozásával csökkenthető.

Minél tökéletesebb keverést tudunk biztosítani, annál kisebb lehetőség van a lokális túltelítődésre a reakciópartner(ek) beadagolási helye környezetében.

A kevertség mértéke javítható a keverő fordulatszámának emelésével, különböző keverőtípusok (lapát, propeller, turbina, stb.) alkalmazásával valamint áramlástörő elemeknek a reaktorba való beépítésével.

3. A recirkulációs technika alkalmazása

Ez, egy viszonylag új, üzemi körülmények között is sikeresen alkalmazható eljárás a lokális túltelítés csökkentésére, ha a reaktort egy recirkulációs körrel kapcsoljuk össze és a kicsapó reagenst a recirkuláltatott oldatba/szuszpenzióba vezetjük be. A módszer előnye, hogy a recirkulációs sebesség és a reagens betáplálási sebességének arányával a túltelítés mértéke jól szabályozható.

4. A betáplálás módja

A betáplálás módja szerint két típust különböztetünk meg:

1. Az egyik reakciópartnert, rendszerint a nagyobb tömegűt, amelyik a hatóanyagot tartalmazza teljes tömegében betápláljuk a reaktorba, majd ehhez adagoljuk a másik komponenst, a kicsapószert a művelet teljes időtartama alatt.
2. A reakciópartnereket különböző sebességgel, de egyidejűleg adagoljuk a tartályba, amely kezdetben annyi oldószert tartalmaz, hogy a rendszer keverhető legyen (együttes feltöltés módszere).

5. A reakciópartner(ek) adagolási sebessége

Az adagolási sebesség is meghatározó a lokális túltelítés kialakulása szempontjából az adott keverési körülmények és koncentrációviszonyok függvényében. Abban az esetben amikor a reakciópartner(ek)t szinte egyszerre adjuk a reaktor tartalmához, magas túltelítést hoz létre a beadagolás környezetében.

Az adagolási sebesség lehet az időben állandó, vagy valamilyen módon változó az adagolási idő függvényében.

6. Oltás

A többi kristályosító eljáráshoz hasonlóan itt is jelentős szerepe van az oltásnak. Használata a növekedésnek kedvez, a göcképződési sebességet mérsékeli, magasabb túltelítési hajtóerő is megengedhető a termék minőségének megőrzése mellett.

7. A lecsapási hőmérséklet hatásának vizsgálata

A lecsapás hőmérséklete hathat a kémiai reakció sebességére, de mivel a legtöbb esetben amúgy is nagyon gyors reakciókról van szó, jelentősebb az oldat viszkózitásának változására gyakorolt hatása. Ismert, hogy a viszkózitás hatással van a kristályosodási kinetikára, mert befolyásolja mind a göcképződési, mind a növekedési sebességet.

Farkas Béla és munkatársai (2002) egy gyógyszeripari hatóanyag precipitációjának tanulmányozása során vizsgálták a hőmérséklet változásának hatását a szemcseméretre és azt figyelték meg, hogy a kicsapási hőmérséklet 40 °C – al való emelése jelentős szemcseméret növekedést eredményezett.[2]

A felsorolt kristályosítást befolyásoló tényezőkből látható, hogy a kicsapásos kristályosítás bár nagyon hatékony, nagyon kényes (érzékeny) is, nagy odafigyelést igénylő módszere az értékes hatóanyag kiválasztásának, mivel a nehezen elkerülhető lokális túltelítési szintek kialakulása miatt létrejövő nagy hajtóerő nehezen ellenőrizhetővé teszi a műveletet.

A kristályosítandó oldat jellemzői: oldhatóság, túltelítés, oldószer

A természetben önként lejátszódó folyamatok mindig egyensúlyra törekednek, a változások mértékét az adott rendszer belső energiája határozza meg.

Amikor az egyensúlyi állapotból valamilyen külső hatásra kimozdított, megnövekedett belső energiájú túltelített oldatban megjelennek a kristályok, az a korábbi rendezettség újratelítésének irányába történik. Az új egyensúlyt azonban a rendszer csak egy megváltozott termodinamikai állapotban képes elérni, kristályosítás esetében az oldatkonzentráció csökkentésével, így az eredetileg homogén oldatban megjelenik a vele egyensúlyt tartó szilárd fázis.

Egy fázisokból és a fázisokban kémiai komponensekből álló kristályosodó rendszer aktuális állapotát a fázis tömegek, a koncentrációk, a hőmérséklet és a nyomás határozzák meg.

A folyamat szempontjából meghatározó fázisváltás a folyadék \rightarrow szilárd irányba történik.

A kristályosítási folyamatok tervezéséhez szükség van a túltelítés mértékének meghatározására.

A túltelítés értelmezhető, mint a koncentrációs hajtóerő, Δc : $\Rightarrow \Delta c = c - c^*$,

ahol : - c : az aktuális túltelítési koncentráció,

- c^* : az egyensúlyi (oldhatósági) koncentráció.

A Δc kifejezést gyakran alkalmazzák kristályosítási összefüggésekben, bár hátránya, hogy számértéke függ a választott koncentrációs mértékegységtől, ezért célszerűbb a dimenziómentes túltelítési mérőszámokat használni, mely a különböző irodalmi adatok egyszerű összevetését is biztosítja.

A dimenziómentes mérőszámok:

- a túltelítési arány, S : $S = c/c^*$ és

- a relatív túltelítés, σ : $\sigma = \Delta c / c^* = c - c^* / c^* = S - 1$

Kémiai reakcióval történő kicsapásnál az oldhatósági szorzatok használandók a túltelítési, illetve egyensúlyi koncentrációk kifejezésére.

Ha oldhatóságról beszélünk, akkor figyelembe kell venni az oldószer sokoldalú hatását is, mert az befolyásolja magát az oldékonyságot, de emellett a kristályok tisztaságát, eltarthatóságát, szemcseméretét és nagymértékben a habitusát (külső alakját), vagy akár a kristálymódozatot is.

A kristályosítás részfolyamatai: gócképződés, kristálynövekedés, agglomeráció

Ha egy oldat koncentrációja meghaladja az egyensúlyi oldhatósági értéket kristályosodásnak kellene kezdődnie, a tapasztalat azonban azt mutatja, hogy ez bizonyos idővel később következik be (indukciós periódus).

A magyarázat a Gibbs-Thomson összefüggés (1878), mely szerint az oldhatóság fordítottan arányos a szemcsemérettel:

$$\ln [c(r)/c^*] = 2\chi v/kTr$$

ahol: - $c(r)$: az r sugarú szemcse oldhatósága,

- c^* : az egyensúlyi oldhatóság,
- r : a szemcseméret,
- v : a molekulatérfogat,
- χ : a szilárd – folyadék határfelületi feszültség,
- k : a Boltzmann állandó,
- T : a hőmérséklet.

A fenti összefüggés szerint, ha az oldani kívánt szemcsék mérete nagyon kicsi ($< 1\mu\text{m}$) az oldhatóság nagyobb lesz a várt értéknél. Ez azt is jelenti, hogy kristályosításnál, ha az egyensúlyi koncentráció túllépésekor keletkezik is kis szemcse, az az adott körülmények között feloldódásra hajlamos, nem életképes (érvényesül az Ostwald féle elmélet).

Maradandó kristályosodás csak akkor következik be, ha a folyamatosan keletkező és feloldódó részecskéknek véletlenszerű összekapcsolódással sikerül egy kritikus méretet meghaladni, amikor már elegendő nagy tömeggel rendelkeznek ahhoz, hogy egyensúlyt tudjanak tartani a felületi feszültség instabilizáló hatásával szemben. [8]

3. ábra: Ostwald elmélet mechanizmusa

1. A gócképződés (nukleáció)

A gócképződés az a jelenség, melynek során valamely metastabilis, vagy labilis állapotú egyfázisú rendszerben az anyafázistól elkülönülnek a már stabilis új fázis parányi részecskéi.

Ha a folyadék \rightarrow szilárd irányú halmazállapotváltozást tekintjük, akkor ez egy energianyereséggel járó folyamat, mert az egyes fázisok között felszabadul a latens hő.

A folyamat azonban mégsem megy végbe spontán, mert az egyes állapotok között un. energiagátak vannak, melyeket le kell győzni, ahhoz, hogy a változás megtörténjen.

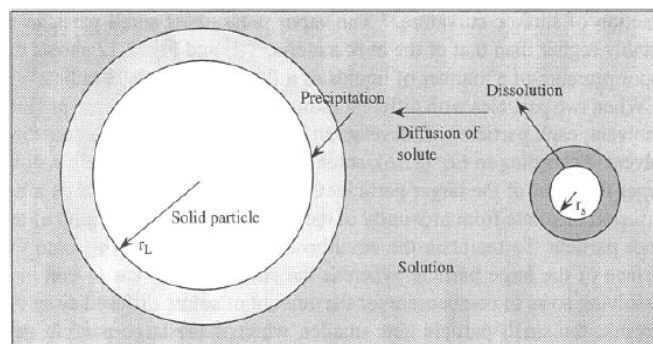


Fig. 2.13. Schematic illustrating the Ostwald ripening processing. Smaller particle has a larger solubility or vapor pressure due to its larger curvature, whereas the larger particle possesses a smaller solubility or vapor pressure. To maintain the local concentration equilibrium, smaller particle would dissolve into the surrounding medium; solute at proximity of smaller particle diffuses away; solute at proximity of larger particle would deposit. The process would continue till disappearance of the smaller particle.

Az akadály, amit az egyes lépéseknél le kell győzni az a felületi feszültséggel arányos, legyőzéséhez a megfelelő energiabevitelt az oldat túltelítése, azaz a kémiai potenciájának növelése biztosítja.

A Gibbs-energia csökkenése a hajtóereje mind a nukleációnak, mind a kristálynövekedésnek.

A szilárd anyag egységnyi térfogatára vonatkoztatott Gibbs-energia változás ΔG_v , függ az oldott anyag koncentrációjától:

$$\Delta G_v = - \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{C}{C_0} = - \frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma)$$

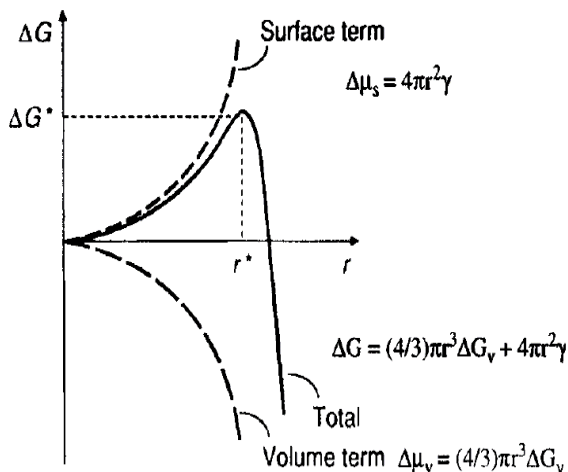
- ahol: - C: az oldott anyag koncentrációja
- C_0 : az egyensúlyi koncentráció
- K: Boltzmann állandó,
- T: a hőmérséklet
- Ω : atomtérfogat
- σ : túltelítettség $(C-C_0/C_0)$

Ha a kristálygóc sugara r , a térfogati Gibbs-féle szabadentalpia változás a következő

összefüggéssel írható le:
$$\Delta \mu_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v .$$

Mivel egy új fázis jön létre, változik (növekszik) a felületi energia is: $\Delta \mu_S = 4\pi r^2 \gamma$, így

a görcra vonatkozó teljes energiaváltozás:
$$\Delta G = \Delta \mu_V + \Delta \mu_S = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$
 lesz.



A két mennyiség összegzése a szemcseméret, r (m) függvényében maximumot ad.

A maximumhoz tartozó szemcseméret a kritikus szemcseméret, r^* , mely képződéséhez szükséges energia többletet (munkát) a ΔG^* (kritikus szabadentalpiaváltozás) határozza meg, mely után a kristályosodás már spontán bekövetkezik.[7]

4. ábra. Szabadentalpia változása a részecskeméret függvényében.

A fenti ábrából is megfigyelhető, hogy ha a kritikus gócméretnél (r^*) kisebb méretű (sugarúak) szemcsék keletkeznek akkor azok feloldódnak, a nagyobb méretűek pedig tovább növekednek (Mullin, 1993).

A gócképződési sebesség, J ($s^{-1}m^{-3}$), egységnyi oldattérfogatban, egységnyi idő alatt képződő góccok számának változása, mely az Arrhenius típusú egyenlettel írható le:

$$J = A * \exp(-\Delta G/kT)$$

- ahol: - A: az un. pre-exponenciális konstans,

Mivel a ΔG szabadenergia megfelelhető a gócképződés munkájának, ΔW , írhatjuk, hogy:

$$J = A * \exp(-\Delta W/kT).$$

A pozitív felületképzési munka, ΔW_f és a negatív térfogati munka, ΔW_t összegzéséből, valamint a Gibbs – Thomson összefüggésből, kifejezve kapjuk, hogy :

$$r = \frac{2v\gamma}{kT \ln S}, \quad \text{mert } \ln [c(r)/c^*] = \ln S.$$

A fenti képletek levezetése után, megkapjuk a végső összefüggést a gócképződési

sebességére:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right]. \quad [*]$$

Ez az összefüggés megfelel a fizikai képnek, mert ha az oldat telített, azaz $S = 1$, akkor $\ln S = 0$ és $W = \infty$, tehát kristályosodás csak túltelített oldatban történhet, mert telített oldatban a kristályképzés munkája végtelen és a gócképződési sebesség nulla. [2]

A gócképződésnek három típusát (formáját) különböztetik meg:

1.1. Homogén gócképződés

Homogén gócképződésről akkor beszélünk, ha a rendszerben heterogén katalitikus hatású idegen komponens nincs jelen.

A metastabilis állapotú túltelített rendszerben mikroszkópos méretű parányi részecskék, az un. góccok keletkeznek (a túltelített oldatban pedig kristálygóccok vagy kristálymagok). A túltelített oldatban keletkező parányi szemcsék (kristálymagok), nem stabilis képződmények, könnyen szétesnek, annak ellenére, hogy környezetük túltelített, de miközben az egyes góccok szétesnek, velük egyidejűleg újabb, ugyancsak nem stabilis kristálygóccok keletkeznek.

A metastabilis egyensúly feltétele, hogy az időegység alatt keletkező és széteső kristálygócok mennyisége azonos legyen.

A csapadékos kristályosítás nagyon bonyolult folyamat, igen apró, néhány tized mikron átmérőjű kristályocskák, annak ellenére, hogy környezetük túltelített, hajlamosak a szuperoldhatóságra. Dinamikus folyamat, mivel a kritikus méret alatti kristályocskák feloldódásával a kialakult túltelítés következtében újabb molekula csoportosulások keletkezhetnek. Nem elegendő, hogy a kristálymagnál kisebb méretű részecskék csoportosuljanak, hanem azoknak bizonyos rendszer szerint, a kristály rácsszerkezete szerint rendeződniük kell. Csak akkor indul meg a szilárd fázis kiválása a rendszerből, ha ezek a részecskék elég nagyméretű, már nem szuperoldható, a rácsszerkezet szerint rendezett magokat képeznek, melyek a kristályképző gócok, kristálymagok.

1.2. Heterogén gócképződés

A gócképződés sebessége nem független a túltelített oldatban jelenlevő heterogén szennyezések hatásától. Nincs általános szabály arról, hogy mely anyagok lehetnek a gócképződés inhibitorai és melyek hatása katalitikus. Gyakran ugyanaz az anyag, amelyik egyik esetben inhibitor, máskor katalitikus hatású lehet.

Számos kutatónak az a véleménye, hogy spontán homogén kristálygóc képződés a gyakorlatban nincs is, szerintük gócképződést mindig a rendszerbe jutó szennyezések, por stb. okozzák, melyek lehetővé teszik a kristályosodást lényegesen kisebb túltelítésnél is .

Megtartva a klasszikus összefüggés, [*], exponenciális jellegét, a gyakorlati gócképződés egy hatványfüggvénnyel írható le:

$$J = k_N * \Delta c^n \quad \text{vagy} \quad J = k_N * S^n$$

- ahol: - J: a gócképződési sebesség, ($s^{-1}m^{-3}$), (darab/idő * térfogat),
- k_N : a gócképződés sebességi állandója, ($s^{-1}m^{-3}$), (1/idő * térfogat),
- Δc : a túltelítési hajtóerő, ($kgkg^{-1}$),
- S: a túltelítési arány,

- n: a hatványkitevő, (értéke szokásosan 2 és 10 között változik és egy adott anyagi rendszerre jellemző).

A gócképződési sebesség tehát a tútelítésnek valamilyen magasabb rendű hatványfüggvénye.

1.3. Másodlagos gócképződés

A kristálygóc képződés kinetikájának tisztázását bonyolítja, az ún. másodlagos (szekunder) gócképződés. Az elsődlegesen keletkezett kristálymag felületének környezetében a felületaktív erők hatására a kristályrácsba még be nem épült, kisméretű molekulacsoportok helyezkednek el.

Kevert folyadékrendszerekben a változó helyi turbulencia okozta nyíróerő elég a kisméretű részecskék leszakítására, amelyek tútelített környezetbe jutva nagy valószínűséggel kristálygóccá válnak.

Kimutatták, hogy a másodlagos gócképződés sebessége függ a keverés intenzitásától, a tútelítés mértékétől, de független a primer kristálymagok számától, méretétől, kémiai karakterétől és felületi tulajdonságaitól.

2. Kristálynövekedés

A kristályok növekedése a magok körül indul meg. Ha sok mag van az oldatban, akkor rendszerint aprószemcsés (lemez vagy tű alakú) kristályok képződnek.

A kristályok alakja és nagysága lényegesen befolyásolja további feldolgozásukat és felhasználásukat.

A növekedés hajtóereje itt is a tútelítés, de annak alacsonyabb rendű hatványa. A növekedési folyamat két lépésben megy végbe:

1. az oldott anyag molekuláinak diffúzióval történő szállítása a növekvő kristályt körülvevő határréteghez,
2. a kristályrácsba való beépülés, az ún. felületi reakció.

A mindkét lépést figyelembe vevő együttes növekedési sebesség (overall growth):

$$m^{\circ}_G = k_G * A_c * \Delta c^g,$$

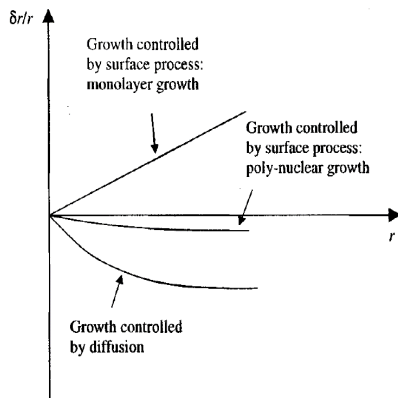
- ahol: - m°_G : a növekedési tömegsebesség, (kg s^{-1}),
- k_G : az együttes növekedési sebességi állandója, ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$),
- A_c : a növekedés számára elérhető kristályfelület, (m^2),
- Δc : a koncentrációs hajtóerő, (kg kg^{-1}),
- g : a hatványkitevő, értéke 1 és 2 között változhat, (diffúziónál 1, felületi reakciónál 2).

A diffúzió által meghatározott növekedés esetében csökken a részecskék sugara közötti különbség ha nő a göcök sugara és a kristálynövekedési folyamat ideje. Ez a típusú növekedés kedvez az azonos méretű kristályok kialakulásának.

A felületi reakciók (jelenségek) által meghatározott kristálynövekedés akkor következik be, amikor a kristályosodó anyag diffúziója a főtömegből a felület fele gyorsan végbemegy úgy, hogy a főtömeg koncentrációja azonos lesz a felületi koncentrációval. Ilyenkor a felületi jelenségek lesznek meghatározóak a kristálynövekedésre.

A felületi jelenségekre két mechanizmus jellemző: - **mononukleáris** kristálynövekedés,
- **polinukleáris** kristálynövekedés.

Mononukleáris növekedés esetében a növekedés rétegenként megy végbe, az új réteg csak azután alakul ki, amikor az előző réteg kialakulása teljesen kialakult. Ebben az esetben elegendő idő van arra, hogy az anyag a felületre diffundáljon. Ez a fajta mechanizmus nem kedvez az egyenlő nagyságú részecskék kialakításának.



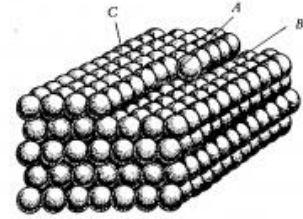
Polinukleáris növekedés akkor következik be, amikor nagy a felületi koncentráció. A lejátszódó folyamatok nagyon gyorsak, a következő réteg már akkor kialakul, amikor az előző réteg még nem alakult ki teljesen. A kristályok növekedése független az időtől és a kezdeti mérettől. A részecskék növekedésével a sugárkülönbség csökken, ez a mechanizmus pozitívan hat az egyforma méretű részecskék képződésére.

5. ábra. A sugárkülönbség változása a részecskeméret függvényében a három mechanizmus szerint.

A kristályok megfelelő növekedése időt vesz igénybe, ezért elég hosszú tartózkodási időt kell biztosítani.

A növekedés laponként (rétegenként) történik (2.1. ábra).

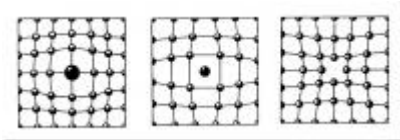
A következő atom főként az A betűvel jelölt helyre törekszik; a C és a B, helyzete kevésbé "vonzó".



6. ábra. Egy kristálylap kialakulása

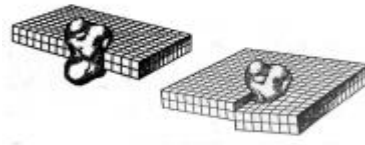
A kristályok növekedését befolyásoló tényezők

- a. környezet hatása
- b. koncentráció
- c. szennyezések (2.4. ábra).

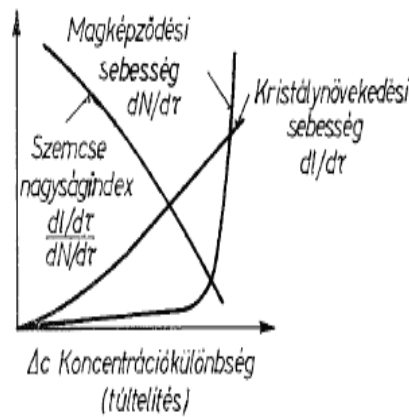


Rácshibák

7. ábra.



- egy porszem a kristályrácsban.



9. ábra

9. ábrán a túltelítés függvényében látható a kristálynövekedési és magképződési sebesség, mely segítségével meghatározható szemcse nagyság.

3. Agglomeráció

A növekedés egy másik formája az agglomeráció, mely jelentős mértéke és spontán megjelenése általában nemkívánt folyamat.

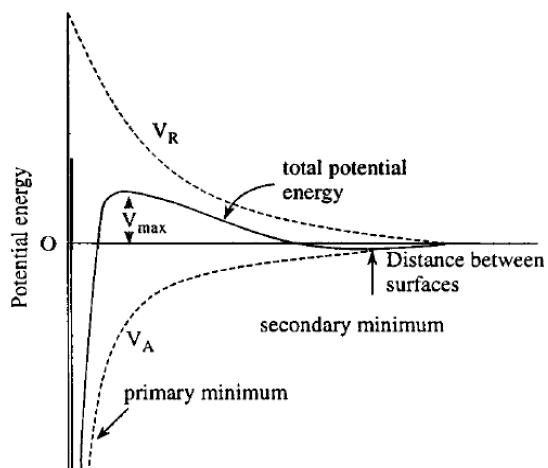
Az agglomeráció többlépéses folyamat, mely a részecskék ütközésével, majd összecsapódásával kezdődik, végül kialakulnak az összekötést véglegesítő kristályhidak, ennél a lépésnél válik egy aggregát aglomerátummá. Méretük nagyon változatos, már a gócképződési szakaszban elkezdődik a nanométer méretű részecskék gyors összetapadása, melyet a hirtelen nagy túltelítés kiegyenlítetlen energiaviszonyai is elősegítenek, majd ezt követi az alacsonyabb túltelítésnél történő, lassabb növekedés μm - től mm - ig.

Az agglomeráció mértéke szinte minden eddig megismert, a kristályosodást befolyásoló paramétertől függ, mégis elsősorban a kezdeti túltelítési sebesség, valamint az oldószer polaritása és viszkozitása tűnik a legmeghatározóbbnak.

Elkerülésére, de inkább csak csökkentésére több lehetőség is lehetséges, ilyen például a híg oldatokból történő kristályosítás. (Tóth, Kardos, Halász, 2005).

A növekedés mértékét a folyadék/szilárd anyagátadás szabályozza, melyet a kristályosítóban uralkodó hidrodinamikai viszonyok jelentősen befolyásolnak (Lakatos és munkatársai, 1984).

Két részecske elektrosztatikus stabilitását szuszpenzióban jól leírja a DLVO elmélet, mely értelmében a két részecske közötti teljes kölcsönhatást a van der Waals vonzó-potenciál és az elektromos taszítópotenciál összpotenciálja eredményezi.[8]



10. ábra. DLVO potenciál ábrázolása

Az ábráról is látható, hogy a kölcsönhatás két részecske között csak akkor jön létre, ha azok egy adott távolságra vannak egymástól, melyet meghaladva mind a van der Waals vonzópotenciál mind az elektromos taszítópotenciál nulla lesz, így eredőjük is nulla.

A felület mellett energiapotenciál minimum van, mely a van der Waals vonzóerők eredménye.

A maximum egy kicsit távolabb van a felülettől, ahol az elektromos taszítópotenciál meghaladja a van der Waals vonzópotenciálokat. Ezt a maximum úgy ismert mint taszító akadály. Ha ez az akadály túl nagy és a két részecske közötti ütközési energia nem képes legyőzni, akkor a részecskék nem agglomerálódnak.

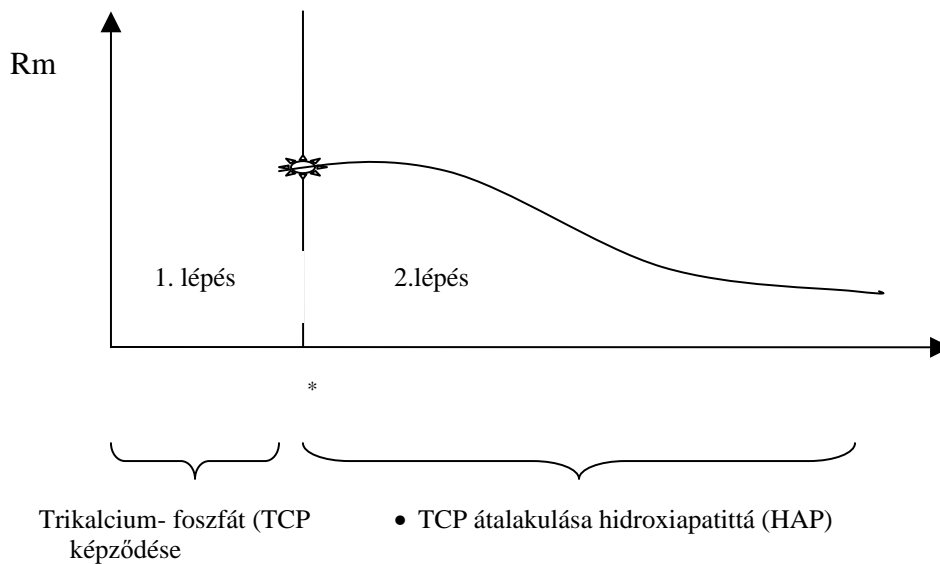
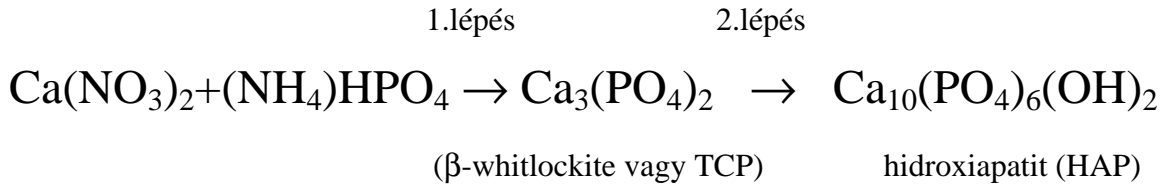
Az egyedi kristály alakja, habitusa fontos morfológiai jellemző, mely nem feltétlenül a kristály belső szimmetriaviszonyaira vonatkozik, hanem az egyes kristálylapok irányába történő relatív növekedési sebességek alakítják.

Tiszta oldatokból alacsony túltelítés mellett az un. egyensúlyihoz közeli növekedési formák keletkeznek, de ha nem teljesülnek ezek a feltételek, akkor a minden irányban egyenletesen izometrikus habitus helyett megnyúlt, tűs vagy lemezes estleg dendrites formák alakulnak ki.

A mai, rendkívül változatos piaci igények új megoldások kifejlesztését tették szükségessé, elsősorban az adalékanyagokkal történő habitus módosítását, mely szerint bizonyos növekedési irányok blokkolásával sikerül „méretre szabni” a kristályokat. Ma már azt is tudják, hogy csupán az oldószerekkel hogyan lehet a felületi feszültség csökkentésével gyors növekedést létrehozni (Lahav, Leiserowitz, 2001).

II. Kísérleti rész

A HAP csapadékös módszerrel történő előállítás két lépésben megy végbe, az első lépésben a trikálcium-foszfát képződik, mely a körülmények (szobahőmérséklet vagy magasabb hőmérséklet) függvényében hosszabb vagy rövidebb idő elteltével alakul át hidroxipatittá.



Felhasznált anyagok, berendezés, reakciókörülmények

- 1. Felhasznált kiinduló anyagok:**
- 2 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ oldat,
 - 0,6 M $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ oldat,
 - 25 %-os NH_3 ,
 - adalékanyagok: zselatin, keményítő, kitozán, stb.
- 2. A berendezés alkotóelemei:**
- 0,5 L reakcióedény,
 - mechanikus keverő,
 - csepegtetőtölcsér,
 - hőmérő,

- 3. Reakció körülmények:** - reakcióhőmérséklet: 25 és 50 °C,
- pH = 10 – 11,
- reakcióidő: 20 és ... óra,
- keverési sebesség: 800 fordulat/perc,
- adagolási sebesség: 2 perc,
- szárítási hőmérséklet: t = 105 °C,

Kísérleti munkánk során a kiindulóanyagok koncentrációjának változtatásával, (6 különböző konc.), a hőmérséklet megváltoztatásával (25°C és 50°C) és felületi feszültséget módosító anyagok hozzáadásával megfigyeltük a szemszcseeloszlást valamint a kristályátmérők változását az idő függvényében.

Elemzési módszerek

Szemcseméret meghatározása

1. Mikroszkópos vizsgálat

A mikroszkópos vizsgálat kiválóan alkalmas a kristályos anyagok elemzésére, mivel sokféle minőségi és mennyiségi információt ad a vizsgált anyagról. Egyszerre mutatja a szemcsék alakját, méretét, viselkedését a halmazban (primer szemcsék vagy agglomerátumok.), és meghatározható vele a törésmutató is.

Hátránya, hogy a mennyiségi vizsgálat lassú és körülményes, mivel a statisztikailag megfelelő méretű mintához több tízezer – százezer szemcsét kell megmérni.

Erre a célra valamint a morfológiai paraméterek meghatározására a mikroszkópokat digitális képalkotó technikákkal, képanalizáló szoftverrel kapcsolják össze, majd a kapott képet különböző szempontok alapján kiértékelve sok információt szerezhetünk a vizsgált anyagunkról. A képanalizáló rendszer fény – vagy elektronmikroszkóppal történő direkt megfigyelésen alapul.

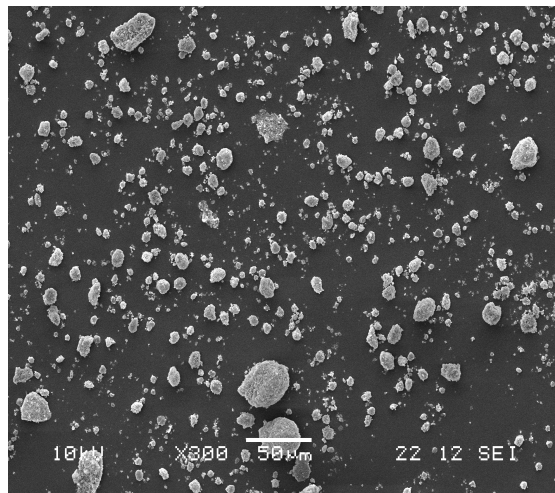
A habitus egyszerű fénymikroszkóppal is vizsgálható, de ezek a vizsgálatok nem adnak pontos választ a felület egyenetlenségeire, ezért az alak és felület tanulmányozására a pásztázó elektronmikroszkópia nyújt jó lehetőséget.

A **pásztázó elektronmikroszkópia (SEM, Scanning Electron Microscope)**: az egyik leghatékonyabb, legnagyobb nagyítási tartományt (10X- néhány 100.000X) átfogó (folyamatosan megjelenítő) eszköze a szabad szemmel láthatatlan tárgyak ill. tárgyrészek megjelenítésének.

A pásztázó elektronmikroszkópban tömbi mintákat, azaz ezek felületét vizsgáljuk, a mintát nem kell előzetesen síkfelületűvé tenni, így az eredeti domborzatát (morfológiáját) vizsgálhatjuk

Ezekben a mintákat nem átvilágítják, hanem egy jól fókuszált elektronnyalábbal a minta felületét soronként letapogatják (végigpásztázzák) és a mintáról visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását vezérlik. A mintán végigseprő elsődleges elektronok a mintáról részben visszaszóródnak, részben pedig a mintából másodlagos (szekunder) elektronokat váltanak ki.

A szekunder elektronok a minta domborzati viszonyairól adnak éles, nagyfelbontású képet, a visszaszórt elektronok pedig a minta összetételével arányos képekként jeleníthetők meg (nagyobb tömegű atomok jobban visszaverik az elektronokat és ezért az elektronképen világosabbnak látszanak, míg a kisebb részek pedig árnyaltabbnak).



11. ábra. Nem kalcinált HAP SEM felvétele

Olyan plasztikus képek nyerhetők vele, melyeket sem a fénymikroszkóppal, sem transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) nem lehet előállítani. [12.13]

2. Coulter-counter módszer



A Coulter-counter a lézerefény szóródásán alapuló módszer, mely alkalmas a szemcsék méretének széles tartományú: a nagyon finomtól a nagyon durva szemcsék meghatározására.

A berendezés fél automatikus üzemmódban működik, a szemcsék méreteit a 300-0.010 μm intervallumon méri.

A mérés elve: a lézersugár, amikor a szemcsével találkozik irányt változtat, megtörik. A törési szög a szemcsemérettől függ, a nagy szemcsék kis szögben, a kis szemcsék pedig nagyobb szögben, az azonos méretűek pedig azonos szögben törnek meg a lézerefényt.

A diszpergált szemcsék és a beeső fénynyaláb kölcsönhatása az egyes szögirányokban különböző fényintenzitással jellemezhető fényszóródási mintázatot eredményez. A teljes szögintenzitás – eloszlást, amely magába foglalja mind a direkt, mind a szórt fényt egy gyűjtőlencsével fókuszálnak, a lencse pedig leképezi a szóródási mintázatot.

A szemcsék által eltérő szögben szórt fényt multielemens detektorokkal mérik, és a szóródási képhez tartozó numerikus értékeket tárolják a további értékeléshez, majd ezeket az értékeket a megfelelő optikai modell és matematikai eljárás alkalmazásával úgy alakítják, hogy a teljes térfogat diszkrét számú méret szerinti felosztásával arányosan egy térfogat, felület, hossz vagy szám szerinti szemcseméret eloszlást eredményezzen.

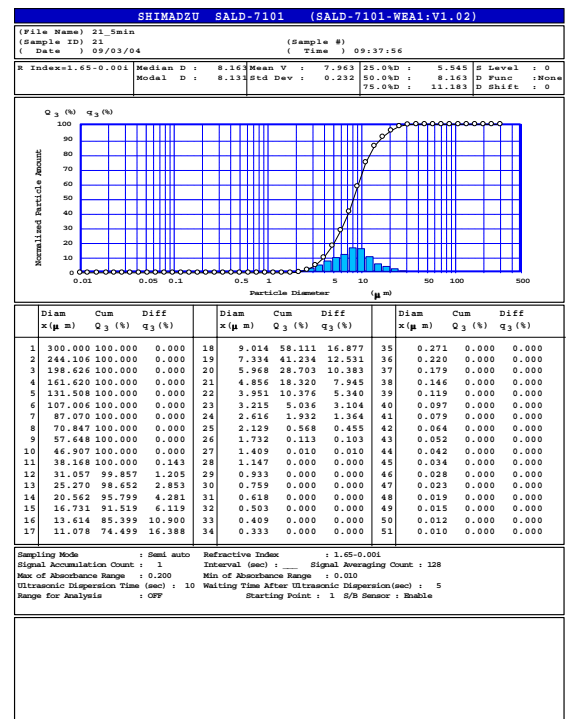
A lézerdiffrakciós technika nem tud különbséget tenni az egyedi részecskék fényszórása és az elsődleges szemcsékből képződő agglomerátumok (cementálódott szemcse halmaz) illetve aggregátumok (lazán, adhézióval kötődő szemcse halmaz) fényszórása között.

A mérés menete: A Coulter - counter küvetájába beletesszük a mintát (szuszpenziót), amelyben a részecskék szórása egy ultrahangos fürdőben történik.

A mérést a berendezéshez kapcsolt számítógépes program segítségével hajtjuk

vége, amely a mérés eredményeit egy adatlap formájában jeleníti meg, melyről leolvasható az átlagszemcseméret: térfogat, felület, hossz és szám szerint kiválasztva a megfelelő parancsot, valamint megfigyelhető a részecskeméret eloszlása is, melyet a program grafikon formájában rögzít.

Mivel a mintán átjutott lézerefény energiája arányos a szuszpenzióban található szemcsék mennyiségével, nagyon híg szuszpenziót kell használnunk, annak érdekében, hogy értékelhető szórt fény intenzitást kapjunk, mely egyenesen arányos a részecske méretével.



Bár a szakirodalom számos elemzési módszert ismer, a szemcseméret és szemcseméret – eloszlás pontos meghatározására nehéz és összetett feladat.

Anyagminőség ellenőrzése

3. Infravörös spektroszkópia (IR)

Ez a módszer alkalmas kis mennyiségű anyag gyors, egyszerű és rutinszerű elemzésére. A mérés feltétele az, hogy a vizsgált anyagnak a színek valamelyik pontján abszorpciós maximuma legyen.

Az IR-színkép, tulajdonképpen egy rezgési színkép, melyet a molekulával kölcsönhatásban lépő IR- fény energiája okoz a molekula rezgési energiájában.

Rezgési színkép akkor jön létre, ha az atomok rezgése közben a dipólusmomentum is megváltozik. A kovalens kötéssel összekapcsolt atomok egyensúlyi helyzetük körül többféle rezgést végezhetnek, melyek két alaptípusba sorolhatók:

- vegyértékrezgések (nyújtási): az elmozdulás a kötési irányban történik, a kötéshossz periódikus változásával jár,
- deformációs rezgések: az atomok elmozdulása a kötéstengelyeken kívülre történik, a kötésszögek megváltoztatásával jár.

Az abszorpció helye a rezgő rendszer sajátosságaitól függ: minél erősebben kötöt illetve minél kisebb tömegű atomok rezegnek annál nagyobb az abszorbeált fény frekvenciája, valamint az azzal arányos hullámhossz. Az abszorpciós hullámhossz nő a kötés rendjével és csökken az atomtömeg növekedésével.

Az IR sugárzás abszorpciójára is érvényesek Lambert és Beer törvényei, melyek összevont alakja: $E = \lg(I_0/I) = \epsilon c l$

- ahol: I_0 a beeső, I az l vastagságú rétegen áthaladó sugár intenzitása, E az abszorbancia, ϵ pedig a moláris abszorpciós koefficiens.

Az IR- spektrum alkalmas ismeretlen vegyületek elemzésére, a színképből a funkciós csoportok jelenléte vagy hiánya állapítható meg, valamint a már ismert anyagok gyors felismerésére, azonosítására ujjenyomat jellege miatt.[9]

Az infravörös színek felvételének technikája

Gáz, folyadék vagy szilárd halmazállapotú anyagok egyaránt alkalmasak infravörös spektrumok felvételére. Az esetek többségében szobahőmérsékleten és normál nyomáson dolgozunk, de speciális igény esetén mind a hőmérsékletet (-180°C és $+300^{\circ}\text{C}$ között), mind pedig a nyomást (10^1 és 10^6 Pa között) ki tudjuk terjeszteni.

Az IR-spektroszkópos vizsgálat nagy előnye, hogy anyagigénye kicsi (néhány mg) és roncsolásmentes, úgyhogy szükség esetén a célszám a spektrumfelvétel után visszanyerhető. Fontos viszont, hogy azonosítási, illetve szerkezetvizsgálati célokra igen tiszta, szennyeződésmentes és lehetőleg gondosan víztelenített mintákat használjunk.

A színek minőségét a minta előkészítése, a preparálás módja jelentősen meghatározza.

Szilárd anyagok IR spektrumát vagy oldott állapotban, vagy pedig különböző preparálási módszereket alkalmazva tudjuk felvenni.

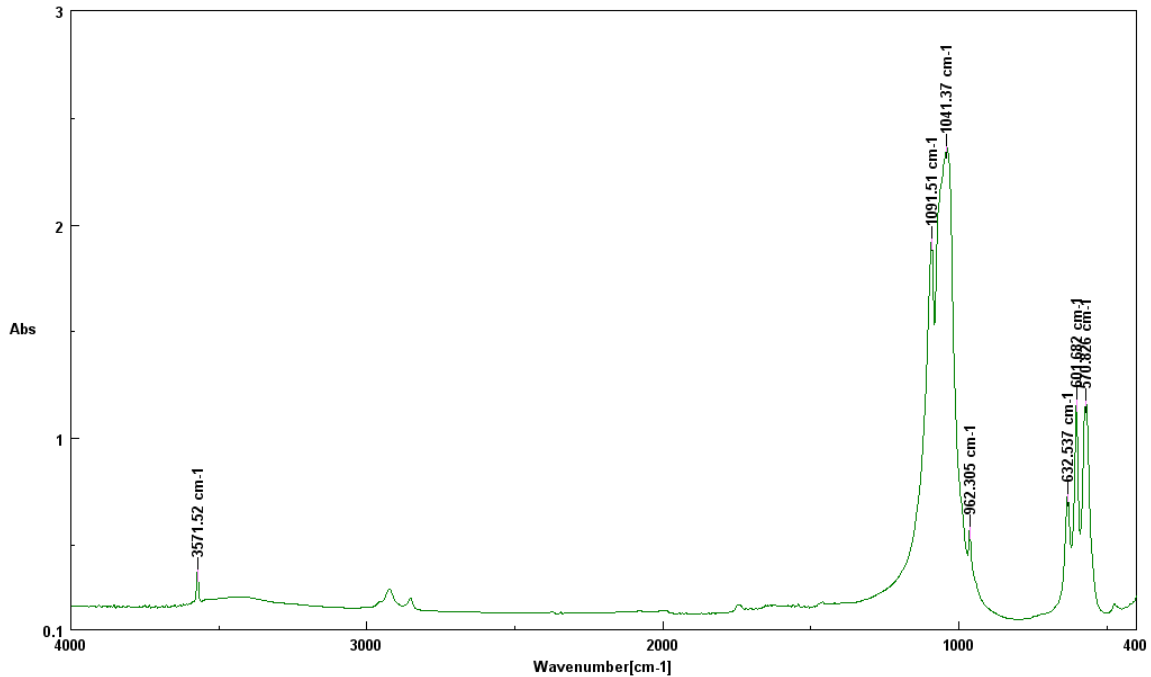
A finomra porított szilárd mintát infraáteresztő anyagba ágyazzuk. Leginkább a szuszpenziókészítést, az ún. mull-technikát és a pasztillasajtölési technikát alkalmazzuk. A szilárd minta porítására achátmozsarat vagy golyósmalmot használunk. A minta részecskemérete jelentősen meghatározza a spektrum minőségét.

Mi a pasztillasajtölési technikát alkalmazzuk, a HAP anyagminőségének vizsgálatára (bizonyítására).

Pasztillasajtölési technika

A mintát KBr pasztillázó anyaggal achát mozsárban vagy golyós malomban finoman elporítjuk, majd sajtölőformában présgépen vákuum alkalmazásával pasztillává sajtöljük. A nagy nyomás hatására a pasztillázó anyag hidegen folyós, plasztikus állapotba kerül, beágyazza a vizsgálandó anyagot, a sajtölés végeztével áttetsző, infraáteresztő pasztillává válik. Háttermérésekhez mindig az aznap használt KBr-ből készítsünk összehasonlító pasztillát. A minta KBr-os örleményét (1-2 mg minta 0,5 g KBr-re) polírozott felületű üllő és nyomórúd közé öntjük, a levegőzárványokat vákuumszivattyú segítségével eltávolítjuk, majd egy hidraulikus prés segítségével 22 MPa nyomással átlátszó pasztillává sajtöljük. A keverés és a sajtölés során a mintában

fizikai és kémiai változások is bekövetkezhetnek: a nagy nyomás hatására bekövetkező polimorf átalakulás, a minta és a KBr törésmutatója különbözőségéből eredő ún. Christiansen-effektus, a minta és az esetleg adszorbeált víz reagálhat a pasztillázóanyaggal, illékony komponensek a vákuumban esetleg elpárolognak, ezért célszerű a pasztillázás mellett nujolos szuszpenziót is készíteni. [14]



12. ábra A hidroxiapatit IR- spektruma 400 – 700 cm^{-1} között

1. táblázat A hidroxiapatit IR – abszorpciós sávjainak assyignációi

HAP	
Frekvencia [cm^{-1}]	assyignáció
572	P-O deformációs rezgés
602	P-O deformációs rezgés
632	OH rotációs rezgés
963	P-O szimmetrikus rezgés
1047	P-O degenerált rezgés
1090	P-O degenerált rezgés
3573	O-H..O vegyértékrezgés

4. Röntgendiffrakció (XRD)

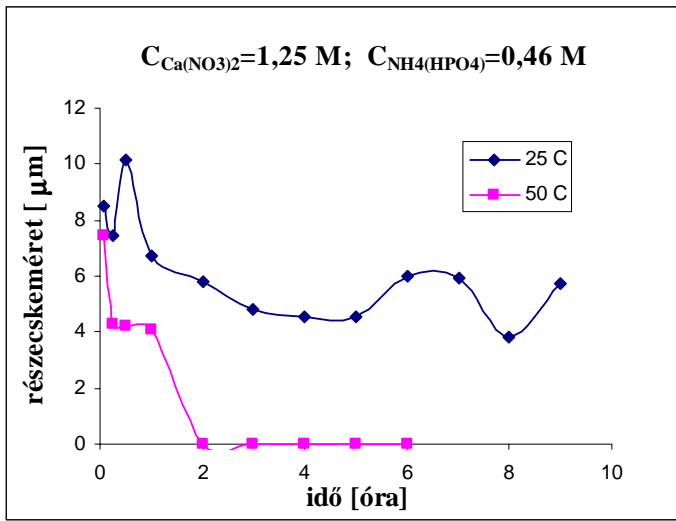
A röntgendiffrakciós mérés célja: a kristály pontos szerkezetének, azaz az elemi cella paramétereinek valamint a cellában elhelyezkedő atomok helyének meghatározása.

A röntgensugarak (X-rays) elektromágneses hullámok, jellemző fotonenergiájuk 100 eV – 100 keV, így az elektromágneses színtéren az UV- és a γ -sugarak tartománya között helyezkednek el. Diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid hullámhossz tartományba eső sugárzást alkalmazzuk (ún. „kemény” sugárzást), amely hullámhossza a 100 pm-es ($0.1\text{nm} = 1 \text{ \AA}$) tartományba esik csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így megfelelő a kristályokon való elhajlási (diffrakciós) jelenségek előidézésére.

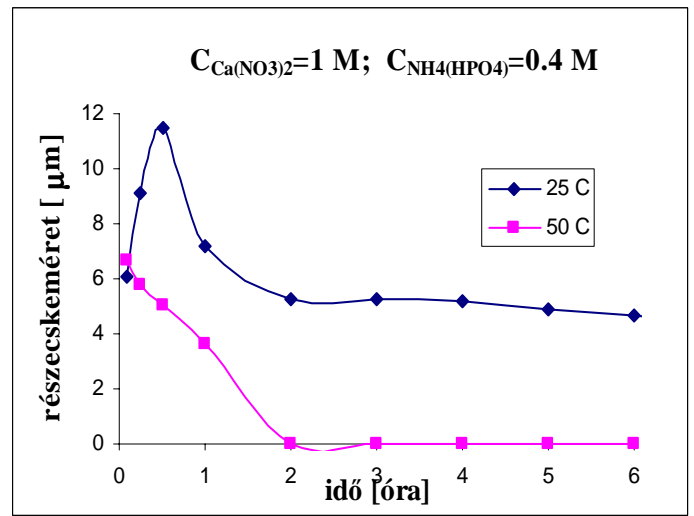
Röntgendiffrakció esetében röntgensugarak hajlanak el az atomok elektronburkán. A két vagy több atomról szórt sugárzás interferál egymással, és a fényképező lemezen szabályosan elhelyezkedő foltokból álló interferenciakép jelenik meg, melyből az egykristályos, szilárd anyagból álló mintánál meghatározható az atomok pontos helye az elemi cellában, és a foltok méretéből következtethetünk az atomok minőségére is. [15]

Kísérleti eredmények és következtetések

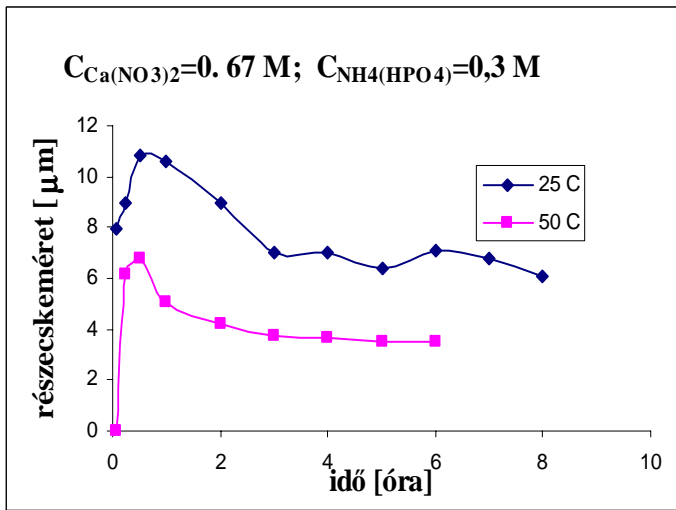
Kísérleti körülmények	$C_{Ca(NO_3)_2}$ [mol/L]	$C_{(NH_4)_2HPQ}$ [mol/L]	Átlagrészcskeméret térfogat szerint [μm]													
			0.083 óra	0.25 óra	0.5 óra	1 óra	2 óra	3 óra	4 óra	5 óra	6 óra	7 óra	8 óra	9 óra	20 óra	
pH = 11 t = 25 °C for/perc=700	1.25	0.46	8.523	7.44	10.17	6.75	5.77	4.82	4.53	4.56	5.97	5.91	3.85	5.71		0.02
	1.00	0.40	6.103	9.10	11.50	7.21	5.27	5.23	5.16	4.86	4.69	4.44	4.55	4.20		0.02
	0.67	0.30	7.963	8.10	10.85	10.63	8.80	7.03	7.05	6.42	7.07	6.82	6.08			4.61
	0.50	0.24	6.858	7.14	-	14.58	12.36	9.70	8.80	6.61	7.15	6.87	-	-		3.33
	0.286	0.15	7.282	8.10	9.29	17.09	8.80	7.72	6.81	8.21	6.69	7.14	6.88	-		6.13
	0.15	0.086	9.00	9.00	9.10	12.37	9.00	10.42	11.05	0.90	0.89	-	-	-		6.17
pH = 11 t = 50 °C for/perc=700	1.25	0.46	7.421	4.27	4.19	4.11	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	-	-		-
	1.00	0.40	6.654	5.15	5.01	3.65	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	-	0.02		-
	0.67	0.30	0.02	6.16	6.75	5.08	4.23	3.75	3.63	3.53	3.51	-	-	-		-
	0.50	0.24	8.390	5.65	-	4.54	4.60	3.88	4.02	5.75	3.88	-	-	-		-
	0.286	0.15	6.90	7.28	4.52	3.58	3.57	3.63	0.29	0.02	0.02	-	-	-		-
	0.15	0.086	9.02	7.13	6.41	4.58	3.66	0.02	3.83	0.02	3.18	-	-	-		-



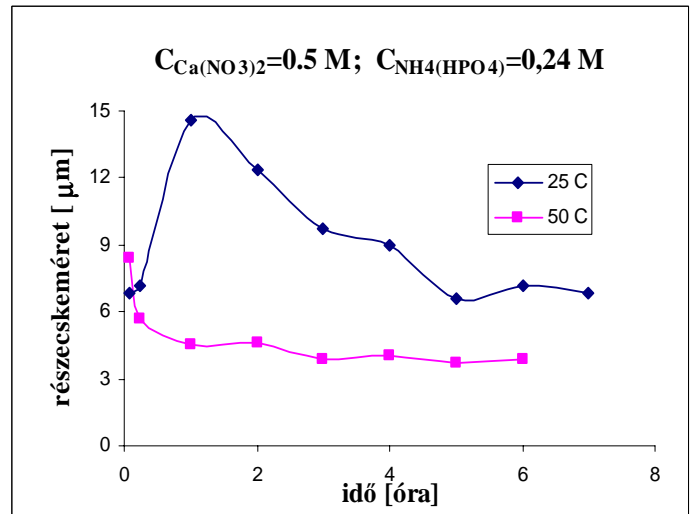
1. ábra Részecskeméret változása az idő függvényében



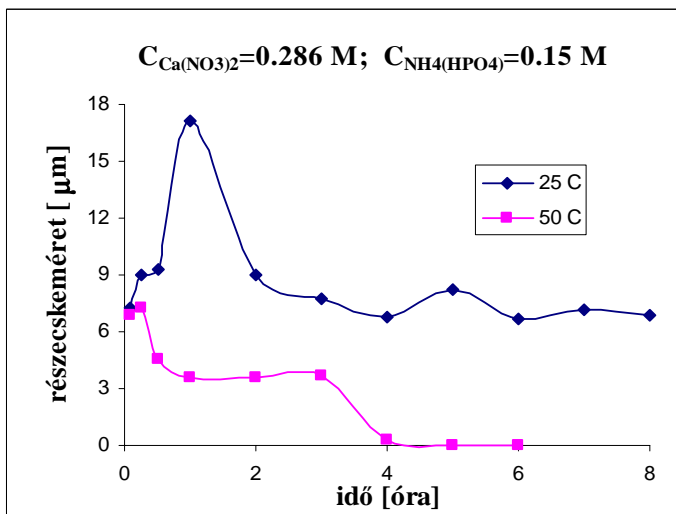
2. ábra



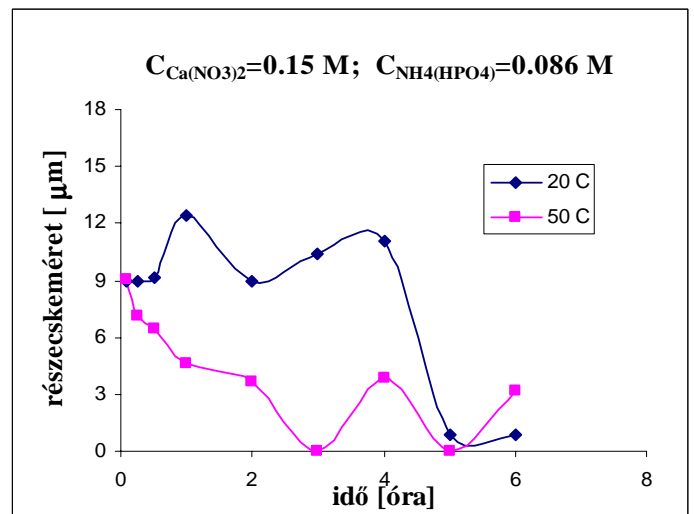
3. ábra Részecskeméret változása az idő függvényében



4. ábra



5. ábra Részecskeméret változása az idő függvényében



6. ábra

Amint a fenti ábrákon is látható egy érdekes jelenségnek lettünk tanui, az elvárásainkhoz képest mely szerint egy növekedést majd stagnálást vártunk a szemcseméret időbeni változását (kinetikáját) ábrázolva, ehhez képest egy növekedést – maximumot - csökkenést – stagnálást figyeltünk meg.

Mivel a folyamat első lépése a nukleáció nagyon gyors, nem sikerült végigkísérni ezért nem tudtuk a kinetikáját vizsgálni.

A szemcseméret ily módú változása azzal magyarázható, hogy a magas túltelítés eredményeként képződött sok apró góc hajlamos az agglomerálódásra, agglomerátumok képződnek, melyek időben széteshetnek mivel a kis nukleuszok nőnek és szétfeszítik egymást, melyek újra összetapadhatnak ha nem érték el a kritikus méretet, mely a megmaradásukhoz elegendő az adott körülmények között.[1. 6. ábra]

Következtetések

- a folyamat mechanizmusa: nagyon gyors gócképződés – kristálynövekedés - agglomeráció – szétesés- újra összetapadás ,
- a hőmérséklet növekedésével a nem tapasztalható olyan nagymértékű szemcseméretváltozás,

További tervek:

Az eddig végzett kísérleteink és irodalmi tanulmányok alapján olyan matematikai modell kidolgozása, mely lehetővé tegye a kísérleti paraméterek megváltoztatásával a termék kívánt sajátosságainak kialakítását már az előállítási folyamat során.

Könyvészet

1. Viorica Simon: **Fizica Biomaterialelor**, Presa Universitara Clujana, Cluj-Napoca, 2002,
2. Farkas Béla, Révész Piroska: **Kristályosítástól a tablettázásig**, Universitas Szeged kiadó, 2007
3. M.R. Saeri, A. Afshar, M. Ghorbani, N. Ehsania, C.C. Sorrell: **The wet precipitation process of hydroxyapatite**, *Materials Letters* 57 (2003),
4. *M.P. FERRAZ, F.J. MONTEIRO, C.M. MANUEL: Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies*, *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* 2004,
5. S. Koutsopoulos: **Kinetic Study on the Crystal Growth of Hydroxyapatite**, *Langmuir* 2001,
6. Changsheng Liu*, Yue Huang, Wei Shen, Jinghua Cui: **Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11**, *Biomaterials* 22 2001,
7. R. Rodriguez-Clemente, A. López-Macipe, J. Gómez-Morales, J. Torrent-Burgués and V.M. Castano: **Hydroxyapatite Precipitation: A Case of Nucleation-Aggregation-Agglomeration-Growth Mechanism**, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998),
8. Guozhong Cao: **Nanostructures and Nanomaterials**, Imperial College Press, 2004
9. Bódis Jenő: **A szerves kémia alapjai**, Presa Universitara Clujeana, 2006,
10. Bodor Beáta: **Korszerű kristályosítási eljárások vizsgálata**, PhD értekezés, Veszprémi egyetem, 2002,
11. Tuba Ferenc, Oláh László: **Lebomló polimer alapú csontpotló implantátum fejlesztése**, 2007,
12. <http://www.veab.mta.hu/> : Pásztázó mikroszkóp,
13. <http://www.nanoscience.hu/education/anyagtudomany> : A pásztázó elektronmikroszkóp és elektronsugaras analízis,
14. <http://www.mkk.szie.hu/dep/talt/czi/muszer> : Infravörös spektroszkópia,
15. koll1.chem.uszeged.hu/colloids/staff/sztamas/szerkezetvizsgalat/xrd : Szerkezetvizsgálat röntgendiffrakciós (XRD) módszerrel.