



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

# **Hidroksiapatito ir monetito adsorbcinės savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Deimantė Kopustaitė**  
Projekto autorė

**Lekt. dr. Tadas Dambrauskas**  
Vadovas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

## **Hidroksiapatito ir monetito adsorbcinės savybės**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Deimantė Kopustaitė**

Projekto autorė

**Lekt. dr. Tadas Dambrauskas**

Vadovas

**Lekt. dr. Andrius Jaskūnas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Deimantė Kopustaitė

## **Hidroksiapatito ir monetito adsorbcinės savybės**

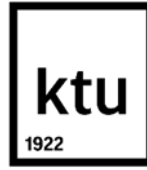
Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Deimantė Kopustaitė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

Suderinta:  
Silikatų technologijos katedra  
Vedėjas prof. dr. R. Šiaučiūnas

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Projekto tema               | <u>Hidroksiapatito ir monetito adsorbcinės savybės</u>   |
| Darbo tikslas ir uždaviniai | <p>Darbo tikslas: ištirti sintetinių hidroksiapatito ir monetito adsorbcines savybes metalų ir fluorida jonams.</p> <p>Darbo uždaviniai:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. naudojant pramoninę atlieką – mėlynųjų moliuskų kriaukles susintetinti hidroksiapatitą ir monetitą, bei nustatyti pagrindines jų savybes;</li><li>2. ištirti hidroksiapatito ir monetito gebą metalų ir fluorida jonams, bei nustatyti adsorbcijos kinetiką.</li><li>3. nustatyti jonų įtaką hidroksiapatito ir monetito struktūrai ir stabilumui.</li><li>4. pasiūlyti kalcio fosfatų gamybos principinę technologinę schemą.</li></ol> |
| Reikalavimai ir sąlygos     | <p>Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.</p>  |
| Vadovas                     | <u>Lekt. dr. Tadas Dambrauskas</u><br>(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)   |
| Užduotį gavau:              | <u>Deimantė Kopustaitė</u><br>(studento vardas, pavardė) (parašas, data)   |

Kopustaitė, Deimantė. Hidroksiapatito ir monetito adsorbcinės savybės. Magistro baigiamasis projektas/ vadovas lekt. dr. Tadas Dambrauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: HAp, monetitas, adsorbcija.

Kaunas, 2021. 79 p.

### Santrauka

Magistro baigiamajame darbe tirta sintetinių hidroksiapatito ir monetito adsorbcijos geba sunkiųjų metalų ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ir  $F^-$  jonams. Šių kalcio fosfatų sintezei naudoti mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties bei mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato mišiniai, kurių sudėtis atitiko hidroksiapatito molinį santykį  $Ca/P = 1,67$ . Sintezė vykdyta nemaišomose suspensijose 40 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 100, 140, 180, 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 0; 2; 4; 8 h.

Nustatyta, kad optimalios hidroksiapatito hidroterminės sintezės sąlygos yra: 1) mišinys sudarytas iš mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato; 2) sintezės temperatūra – 180 °C; 3) izoterminio išlaikymo trukmė – 2 h. Monetito optimalios hidroterminės sintezės sąlygos yra: 1) mišinys sudarytas iš mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties; 2) sintezės temperatūra – 100 °C; 3) izoterminio išlaikymo trukmė – 0 h. Šiomis sintezės sąlygomis gauti produktai apibūdinti pagrindiniais instrumentinės analizės metodais skirtais miltelinio tipo bandiniams: rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, vienalaikė terminė analizė, skenuojamoji ir peršviečiamoji elektroninės mikroskopijos, Fourier transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopija, azoto dujų adsorbcijos 77 K temperatūroje.

Ištirta, kad tiriamieji junginiai pasižymi geriausia adsorbcijos geba geležies jonams, o prasčiausia fluoro jonams. Nustatyta, kad temperatūra turi teigiamos įtakos adsorbcijos procesui, nes aukštesnėje temperatūroje įsiterpusių jonų kiekis į hidroksiapatitą ir monetitą yra gerokai didesnis. Rentgeno difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad hidroksiapatitas išlieka stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis, o štai monetitas vario ir kobalto tirpaluose dalinai persikristalizuoja į giminingą junginį brusitą. Nustatyta, kad monetitas reaguoja su  $F^-$  jonais esančiais tirpale, bei persikristalizuoja į fluorapatitą. Remiantis gautais eksperimentiniais rezultatais pasiūlytos kalcio fosfatų gamybos ir panaudojimo adsorbcijos procese technologinės rekomendacijos.

Kopustaite, Deimante. Adsorption characteristics of hydroxyapatite and monetite. Master's Final Project / supervisor lect. dr. Tadas Dambrauskas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: hydroxyapatite, monetite, adsorption.

Kaunas, 2021. 79.

### Summary

In this Master's Final work adsorption capacity of heavy metals ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) and  $F^{-}$  ions by synthetic hydroxyapatite and monetite was investigated. In order to obtain calcium phosphates, two different mixtures were prepared: 1) blue mussel shells with phosphoric acid; 2) blue mussel shells with diammonium hydrogen phosphate. The molar ratio of primary composition corresponded to  $Ca/P = 1,67$ . The prepared mixtures have been put in 40 ml PTFE vessels and mixed with water to obtain water to solid ratio equal to 10. Later on, vessels were placed in the autoclave and treated under hydrothermal conditions at temperatures of 100 °C, 140 °C, 180 °C, and 200 °C for 0 h, 4 h, 6 h, and 8 h.

It was examined that optimal synthesis conditions of hydroxyapatite are: 1) mixture is made of blue mussel shells and diammonium hydrogen phosphate; 2) synthesis temperature – 180 °C; 3) the duration of isothermal treatment – 2 h. Meanwhile optimal hydrothermal synthesis conditions of monetite are: 1) mixture is made of blue mussel shells and phosphoric acid; 2) synthesis temperature – 100 °C; 3) the duration of isothermal treatment – 0 h. The samples obtained under these synthesis conditions were analysed using main instrumental analysis methods for powder samples: X-ray diffraction analysis, simultaneous thermal analysis, scanning and transmission electron microscopies, Fourier transformation – infrared spectroscopy, adsorption of nitrogen gas at 77 K temperature.

It was determined that calcium phosphates have the best adsorption capacity for iron ions and the worst adsorption capacity for fluorine ions. It was determined that the increment of liquid temperature has a positive effect on the adsorption process because at a higher temperature the amount of interfering ions into hydroxyapatite and monetite was rather bigger. X-ray diffraction analysis results showed that hydroxyapatite remains stable under all adsorption conditions, meanwhile, monetite partially crystallise to the familiar compound – brushite in copper and cobalt solutions. It was determined that monetite reacts with  $F^{-}$  ions presented in the solution thus fluorapatite was formed after the adsorption process. Based on obtained results the technological recommendations of production of calcium phosphates and their application for adsorption were proposed.

## Turinys

|  |    |
|--|----|
| Lentelių sąrašas.....  | 8  |
| Paveikslų sąrašas .....  | 9  |
| Santrumpų sąrašas .....  | 11 |
| Įvadas.....  | 12 |
| 1. Literatūros apžvalga .....  | 13 |
| 1.1. Apatitai ir jų apibūdinimas .....   | 13 |
| 1.2. Hidroksiapatito apibūdinimas.....   | 16 |
| 1.2.1. Hidroksiapatito sintezės būdai .....  | 17 |
| 1.2.2. Hidroksiapatito su įsiterpusiais metalų jonais apibūdinimas .....   | 19 |
| 1.3. Monetito apibūdinimas.....  | 21 |
| 1.3.1. Monetito sintezė.....   | 23 |
| 1.3.2. Monetito savybės .....  | 24 |
| 1.3.3. Pakaitų įtaka monetito savybėms.....  | 25 |
| 2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis .....  | 26 |
| 2.1. Medžiagos ir tyrimų metodai.....  | 26 |
| 2.1.1. Naudotos medžiagos.....   | 26 |
| 2.1.1. Tyrimų metodika .....   | 26 |
| 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....   | 31 |
| 2.2.1. Hidroksiapatito kristalizacija hidroterminėmis sąlygomis ir apibūdinimas.....   | 31 |
| 2.2.2. Monetito kristalizacija hidroterminėmis sąlygomis ir apibūdinimas.....  | 36 |
| 2.2.3. Hidroksiapatito adsorbcijos geba sunkiųjų metalų ir fluorida jonams .....   | 40 |
| 2.2.4. Hidroksiapatito stabilumas adsorbcijos metu .....   | 47 |
| 2.2.5. Monetito adsorbcijos geba sunkiųjų metalų ir fluorida jonams.....   | 50 |
| 2.2.6. Monetito stabilumas adsorbcijos metu.....   | 55 |
| 3. Inžinerinė dalis .....  | 60 |
| 4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....  | 62 |
| Išvados.....   | 66 |
| Publikacijų sąrašas.....   | 67 |
| Literatūros sąrašas .....  | 68 |
| Priedai.....   | 73 |
| 1 priedas. Gradavimo grafikai $\text{Co}^{2+}$ (a), $\text{Fe}^{3+}$ (b), $\text{Zn}^{2+}$ (c) ir $\text{Cu}^{2+}$ (d) jonų koncentracijoms apskaičiuoti ..... | 73 |
| 2 priedas. Matematinis adsorbcijos metu gautų duomenų apdorojimas .....  | 74 |

## Lentelių sąrašas

|  |    |
|--|----|
| 1.1 lentelė. Elementų pasiskirstymas kietuose audiniuose .....   | 14 |
| 2.1 lentelė. Hidroksiapatito kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis .....                               | 32 |
| 2.2 lentelė. Hidroksiapatitui būdingų adsorbcijos juostų charakteristika .....                                   | 33 |
| 2.3 lentelė. Apskaičiuoti hidroksiapatito savitojo paviršiaus ploto rezultatai ( $S_{BET}$ ) .....               | 35 |
| 2.4 lentelė. Hidroksiapatito savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės ..             | 35 |
| 2.5 lentelė. Monetito kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis .....                                      | 36 |
| 2.6 lentelė. FT-IR monetito smailės ir joms atitinkančios funkcinės grupės .....                                 | 37 |
| 2.7 lentelė. Apskaičiuoti paviršiaus ploto rezultatai ( $S_{BET}$ ).....   | 39 |
| 2.8 lentelė. Monetito savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės.....                  | 39 |
| 2.9 lentelė. Rezultatai gauti matematinio duomenų apdorojimo metu .....  | 41 |
| 2.10 lentelė. Hidroksiapatito adsorbcijos geba skirtingomis sąlygomis.....                                       | 46 |
| 2.11 lentelė. Hidroksiapatitui būdingo difrakcinio maksimumo $d - 0,282$ nm intensyvumo pokytis .....            | 48 |
| 2.12 lentelė. Hidroksiapatitui, gautam po adsorbcijos skirtingomis sąlygomis, būdingos adsorbcijos juostos ..... | 48 |
| 2.13 lentelė. Monetito adsorbcijos geba skirtingomis sąlygomis.....  | 55 |
| 2.14 lentelė. Po monetito adsorbcijos susidarę junginiai .....   | 56 |
| 2.15 lentelė. Monetitui būdingo difrakcinio maksimumo $d - 0,296$ nm intensyvumo pokytis.....                    | 56 |
| 2.16 lentelė. Monetitui, gautam po adsorbcijos skirtingomis sąlygomis, būdingos adsorbcijos juostos .....        | 58 |
| 3.1 lentelė. Hidroksiapatito ir monetito gamybai naudojamų žaliavų medžiagų balansas.....                        | 60 |
| 4.1 lentelė. Gamyboje naudojamų medžiagų saugos duomenų informacija .....  | 62 |



## Paveikslų sąrašas

|  |    |
|--|----|
| 1.1 pav. Kaulinės medžiagos sudėtis .....  | 12 |
| 1.2 pav. Chlorapatito ir fluorapatito struktūros .....   | 13 |
| 1.3 pav. Hidroksiapatito struktūra .....   | 15 |
| 1.4 pav. Hidroksiapatito sintezės būdai .....  | 17 |
| 1.5 pav. Elementų panaudojimas pakaitų reakcijoje .....  | 19 |
| 1.6 pav. Monetito struktūra .....  | 21 |
| 1.7 pav. Monetito medžiagos panaudojimas užpilduose .....  | 22 |
| 1.8 pav. Monetito sintezės metodo būdai .....  | 23 |
| 2.1 pav. Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 100 °C (a) ir 180 °C (b) trukmė atitinkamai lygi 0 h ir 2 h .....                   | 31 |
| 2.2 pav. Hidroksiapatito termogravimetrinės analizės kreivė (a) ir FT-IR spektras (b) .....  | 32 |
| 2.3 pav. Hidroksiapatito dalelių dydžio pasiskirstymas pagal skersmenis.....   | 33 |
| 2.4 pav. Sintetinio hidroksiapatito SEM ir TEM nuotraukos .....  | 34 |
| 2.5 pav. Azoto dujų adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės.....  | 35 |
| 2.6 pav. Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 100 °C (a) ir 200 °C (b) trukmė lygi 0 h.....                                       | 36 |
| 2.7 pav. Monetito termogravimetrinės analizės kreivė (a) ir FT-IR spektras (b).....  | 37 |
| 2.8 pav. Monetito dalelių dydžio pasiskirstymas pagal skersmenis .....   | 38 |
| 2.9 pav. Sintetinio monetito SEM ir TEM nuotraukos.....  | 38 |
| 2.10 pav. Azoto dujų adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės.....   | 40 |
| 2.11 pav. Skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės, kai adsorbcijos temperatūra 25 °C .....   | 40 |
| 2.12 pav. Adsorbuotų Zn <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C ..... | 40 |
| 2.13 pav. Adsorbuotų Zn <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C ..... | 41 |
| 2.14 pav. Adsorbuotų Zn <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C ..... | 42 |
| 2.15 pav. Adsorbuotų Co <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C ..... | 42 |
| 2.16 pav. Adsorbuotų Co <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C ..... | 43 |
| 2.17 pav. Adsorbuotų Co <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C ..... | 43 |
| 2.18 pav. Adsorbuotų Cu <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C ..... | 44 |
| 2.19 pav. Adsorbuotų Cu <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C ..... | 44 |
| 2.20 pav. Adsorbuotų Cu <sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C ..... | 45 |
| 2.21 pav. Adsorbuotų F <sup>-</sup> jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir NH <sub>4</sub> F (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra 45 °C.....                       | 45 |

|   |    |
|---|----|
| 2.22 pav. Adsorbuotų $F^-$ jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir $NH_4F$ (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra $65\text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 46 |
| 2.23 pav. Hidroksiapatito gauto po adsorbcijos $Cu(NO_3)_2$ (a), $Co(NO_3)_2$ (b), $Zn(NO_3)_2$ (c), NaF (d) ir $NH_4F$ (e) tirpaluose $65\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje RSDA kreivės..... | 47 |
| 2.24 pav. Hidroksiapatito su įsiterpusias $Co^{2+}$ (a), $Cu^{2+}$ (b), $Fe^{2+}$ (c) ir $Zn^{2+}$ (d) jonais VTA kreivės (1 kr. –DSK; 2 kr. – TGA) .....   | 49 |
| 2.25 pav. Skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės, kai temperatūra $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 50 |
| 2.26 pav. Adsorbuotų $Zn^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 50 |
| 2.27 pav. Adsorbuotų $Zn^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $45\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 51 |
| 2.28 pav. Adsorbuotų $Zn^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $65\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 51 |
| 2.29 pav. Adsorbuotų $Co^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 52 |
| 2.30 pav. Adsorbuotų $Co^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $45\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 52 |
| 2.31 pav. Adsorbuotų $Co^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $65\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 52 |
| 2.32 pav. Adsorbuotų $Cu^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 53 |
| 2.33 pav. Adsorbuotų $Cu^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $45\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 53 |
| 2.34 pav. Adsorbuotų $Cu^{2+}$ jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra $65\text{ }^\circ\text{C}$ .....                | 54 |
| 2.35 pav. Adsorbuotų $F^-$ jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir $NH_4F$ (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 54 |
| 2.36 pav. Adsorbuotų $F^-$ jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir $NH_4F$ (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra $45\text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 54 |
| 2.37 pav. Adsorbuotų $F^-$ jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir $NH_4F$ (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra $65\text{ }^\circ\text{C}$ .....   | 55 |
| 2.38 pav. Monetito gauto po adsorbcijos $Zn(NO_3)_2$ tirpale $45\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje RSDA kreivė.....  | 57 |
| 2.39 pav. Produktų gautų po adsorbcijos NaF (a, b) ir $NH_4F$ (c, d) tirpaluose $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a, c) ir $45\text{ }^\circ\text{C}$ (b, d) temperatūrose RSDA kreivės.....            | 57 |
| 2.40 pav. FT-IR analizės kreivė po $Co^{2+}$ adsorbcijos, kai temperatūra $65^\circ\text{C}$ .....  | 58 |
| 2.41 pav. Monetito su įsiterpusias $Co^{2+}$ (a), $Cu^{2+}$ (b), $Fe^{2+}$ (c) ir $Zn^{2+}$ (d) jonais VTA kreivės (1 kr. –DSK; 2 kr. – TGA) .....  | 59 |
| 3.1 pav. Kalcio fosfatų panaudojimo metalų ir fluoridų jonų adsorbcijai periodinio veikimo gamybos principinė schema.....   | 60 |
| 4.1 pav. Darbo saugos ženklavimas.....  | 62 |
| 4.2 pav. Autoklavas.....  | 62 |

## Santrumpų sąrašas

HAp – hidroksiapatitas;

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;

RSFA – rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė;

VTA – vienalaikė terminė analizė;

FT-IR – Fourier transformacijos – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

V/K – vandens ir kietų medžiagų masių santykis;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija;

TEM – peršviečiamoji elektroninė mikroskopija.

## Įvadas

Pagrindinė sudedamoji kaulų dalis yra kalcio fosfatai, kurių cheminė sudėtis ir struktūra yra panaši į gamtoje randamų mineralų – apatitų sudėtį ir struktūrą. Apatitas sudarantis kietuosius audinius susideda iš nestechiometrinių karbonizuotų HAp dalelių su maža kristalų struktūros tvarka ir mažais kristalitais. Sintetinis apatitas, kuris pasižymi ne tik sudėties panašumu bet ir puikiu biologiniu suderinamumu ir osteokondukcinėmis savybėmis, yra plačiai naudojamas kaulų ir audinių inžinerijoje, vaistų bei dantų implantų gamyboje.

Kitas svarbus kalcio fosfatų grupės junginys yra – monetitas ( $\text{CaHPO}_4$ ). Šis junginys pasižymi rūgštinėmis savybėmis ir yra tirpus. Monetitas pasižymi rašančiosiomis/cementuojamosiomis savybėmis, todėl plačiai naudojamas įvairiose srityse, pvz. pastų, kurios naudojamos skeleto defektams tvarkyti, gamybai.

Žinoma nemažai metodų, kuriais galima susintetinti hidroksiapatitą ir monetitą, tačiau hidroterminės sintezės metu galima ne tik kontroliuoti apdorojimo sąlygas, bet ir užtikrinti produktų cheminės ir mineralinės sudėties homogeniškumą, užuomazgų augimo greitį, dalelių aglomeraciją, dydį bei morfologiją, o tai yra ypač svarbu tolesniam kalcio fosfatų panaudojimui.

Didžiulė virusų, grybų ir bakterijų įvairovė kenkia medicininiams medžiagoms, nes jie auga ant šių paviršių. Taigi, auga poreikis kurti medžiagas, kurios pasižymėtų itin aukštu antibakteriniu atsparumu. Žinoma, kad grynas hidroksiapatitas nepasižymi dideliu antibakteriniu atsparumu, todėl jis modifikuojamas bakteriostatiniais jonais. Tačiau, įterpiami jonai turi ne tik suteikti antibakterines savybes, bet ir pagerinti mechanines, kadangi medžiagos turi būti patvarios.

Mokslinėje literatūroje yra nemažai informacijos apie hidroksiapatito adsorbciją metalų jonams, tačiau yra mažai duomenų apie šio junginio susintetinto naudojant mėlynųjų moliuskų kriaukles savybes. O štai apie monetito adsorbcines savybes mokslinėje literatūroje randami tik pavieniai straipsniai.

**Darbo tikslas:** ištirti sintetinių hidroksiapatito ir monetito adsorbcines savybes metalų ir fluoro jonams.

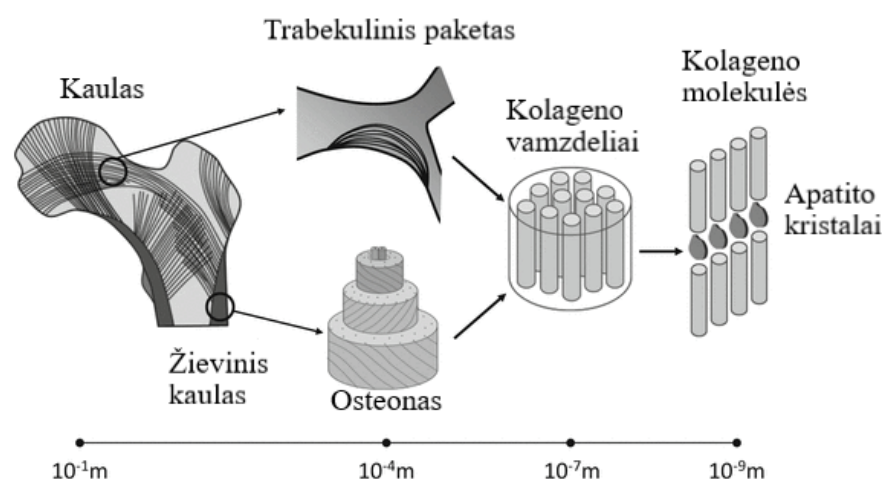
### **Darbo uždaviniai:**

1. naudojant pramoninę atlieką – mėlynųjų moliuskų kriaukles susintetinti hidroksiapatitą ir monetitą, bei nustatyti pagrindines jų savybes;
2. ištirti hidroksiapatito ir monetito gebą metalų ir fluoro jonams, bei nustatyti adsorbcijos kinetiką;
3. nustatyti jonų įtaką hidroksiapatito ir monetito struktūrai ir stabilumui;
4. pasiūlyti kalcio fosfatų gamybos principinę technologinę schemą.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Apatitai ir jų apibūdinimas

Didelę žmogaus kūno dalį sudaro kaulai, kurių funkcijos mūsų organizmui yra labai svarbios: apsauginė, atraminė ir judėjimo (1.1 pav.). Pagrindinė sudedamoji kaulų dalis yra kalcio fosfatai, kurių sudėtis ir struktūra yra panaši į gamtoje randamų mineralų – apatitų sudėtį ir struktūrą. Kalcio fosfatai gyvuose organizmuose randami pradedant nuo vienaląsčių iki stuburinių [7]. Primityviuose organizmuose kalcio fosfatai dažniausiai aptinkami amorfinėje būsenoje. Tačiau, išsivysčiusiuose organizmuose jie aptinkami apatito struktūros, nors ir yra galimybė įvairioms kristalizuotoms kalcio fosfatų fazėms suformuoti nekontroliuojamas patologines kalcifikacijas [8].



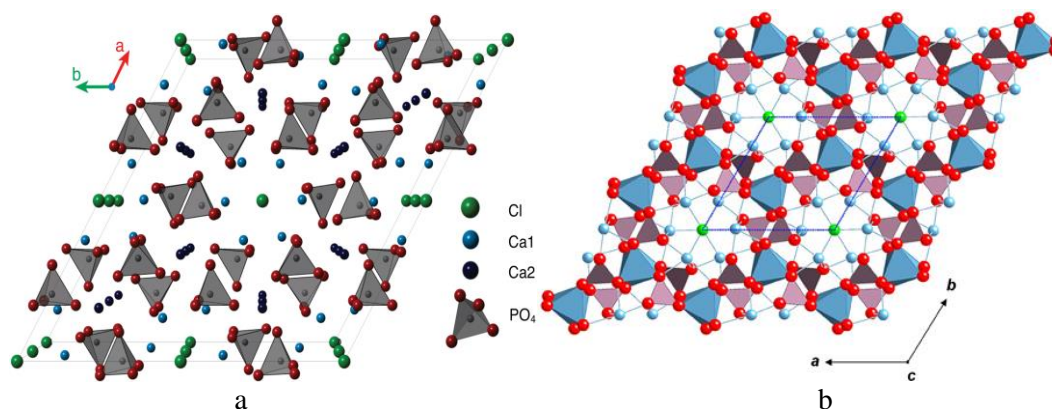
1.1 pav. Kaulinės medžiagos sudėtis

Kalcio fosfatai sudaro biomedžiagų klasę dėl savo gero biosuderinamumo, galimybių dalyvauti biologiniame skaidyme ir jų biologinio aktyvumo. Priklausomai nuo Ca/P santykio, galima išskirti kalcio fosfatus į tokias grupes: pirofosfatą (Ca/P=1), oktakalcio fosfatą (Ca/P=1,33), trikalcio fosfatą (Ca/P=1,5), hidroksiapatitą (Ca/P=1,67) ir tetrakalcio fosfatą (Ca/P=2) [5].

Lyginant su kitais kristaliniais biomineralais, pvz., kalcio karbonatu, kalcio fosfatai pasižymi geresnėmis biologinėmis savybėmis ir platesniu pritaikymą. Specifinėms fizikocheminės ir struktūrinės kalcio fosfatų savybėms atveria didelę įvairovę biologiniuose pritaikymuose [9]. Taip pat yra aptiktos ir kitos apatitų biomineralų funkcijos: tokios kaip homeostazė ar toksinių elementų inaktyvacija [10].

Natūralus kaulas yra nestechiometrinis, turi daug kristalinių defektų ir pasižymi įsiterpusiais pašaliniais jonais struktūroje [11]. Būtent dėl šių pakitimų pagal vyraujančią joną apatitus galima skirstyti į 3 pagrindines grupes:

- Hidroksiapatitą;
- Fluorapatitą (1.2 pav.);
- Chlorapatitą (1.2 pav.).



1.2 pav. Chlorapatito (a) ir fluorapatito (b) struktūros

Kiekvienas mineralas apibūdinamas unikalia sudėtimi ir struktūra, o natūrali kaulo prigimtis rodo, kad jo savybės, tokios kaip tankis ir stipris priklauso nuo kristalinio apatito kristalizacijos proceso [1]. Pažymėtina, kad apatitui susidaryti būtini visi reikalingi elementai tinkamomis proporcijomis, t. y. kalcis, fosforas, deguonis, bei kiti tinkami jonai ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  ar  $\text{OH}^-$ ). Tačiau, tiek kompozicija, tiek struktūra yra gana lanksti [2]. Apatitai mažais kiekiais yra išgaunami iš metamorfinių uolienuų ir magminių akmenų bei dėl savo spalvingumo plačiai naudojami kaip aksesuarai [3].

Biologinis apatitas – tai biomineralinis kietųjų audinių komponentas, kuris susideda iš nestechiometrinių karbonizuotų HAp dalelių su mažu struktūros tvarkumu ir kristalitais. Biologinis apatitas turi daug kristalinių defektų ir yra nestechiometrinė medžiaga dėl jame esančių pašalinių jonų [15]. Sintetinis HAp pasižymi dideliu kristalų struktūros tvarkumu ir rezorbuoja žemesniais intervalais nei natūralūs apatitai kaulų regeneracijos procese, todėl prastai kristališkas ar amorfinis HAp yra labiau pageidautinas [4].

Sintetinis apatitas – tai cheminis analogas kaulų mineralams ir priklauso neorganinių kristalinių medžiagų grupei, kurios formulė  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ . M dažniausiai yra divalentis katijonas, toks kaip  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , tačiau taip pat gali būti įterpiami ir vienvalečiai ar trivalečiai jonai, tokie kaip  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ar  $\text{Al}^{3+}$ .  $\text{XO}_4$  dažniausiai yra  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  ir  $\text{AsO}_4^{3-}$ , tačiau taip pat gali būti ir  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  pakaitai. Y yra vienvalečias anijonas:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  [18]. Remiantis šiais duomenimis, mokslininkai atliko daugybę tyrimų bandydami įterpti įvairiausių jonus į hidroksiapatito struktūrą dėl įvairiausių priežasčių [5].

Apatitas pasižymi žymiai labiau lankstesnėmis savybėmis nei daugelis mineralų, todėl yra labai palankus cheminių pakaitų procesams. Atitinkami jonų pakaitai nežymiai keičia mineralo struktūrą ir tai sukelia mineralo savybių pakitimus: tirpumo, kietumo, trapumo, įtempio, terminio stabilumo ir optinių savybių, pavyzdžiui, lūžio rodiklio [2]. Kai kurie jonų pakaitų reakcijos tipai pakeičia mineralinę charakteristiką kaulinio apatito kristalinėje gardelėje ir veikia kristalito dydį ir tirpumo rodiklį. Remiantis literatūra nustatyta, jog kūnas gana gerai toleruoja jonų kitimo reakcijas ir susidariusių mineralų skirtingas tirpumo savybes, kurios galėtų būti traktuojamos kaip ne grynos medžiagos [6].

Biomineraliniai apatitai visad egzistuoja kaip asociacijos su organinėmis matricomis, todėl dažniausiai sunku pasakyti tikslią kiekvieno elemento kompoziciją, ypatingai elementų užuomazgų ir visai nesvarbu, jog bus žinoma visa kietojo audinio kompozicija. Lentelėje pateikta pagrindinių

žmogaus kietųjų audinių (kaulo, dantino ir emalio) apytikslė elementų kompozicija, kurioje visi elementai suskirstyti į 3 grupes: pagrindinius, antraeilius ir užuomazgas (1.1 lentelė) [12-13].

**1.1 lentelė.** Elementų pasiskirstymas kietuose audiniuose

| Elementas ar jonas                     | Kaulas | Dentinas | Emalis |
|--|--------|----------|--------|
| Pagrindiniai elementai (%)             |        |          |        |
| C                                      | 16,7   | 11,8     | 1,4    |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>          | 5,6    | 4,6      | 3,2    |
| N                                      | 4,9    | 4        | 0,32   |
| Ca                                     | 25,4   | 26,9     | 36,6   |
| P                                      | 11,6   | 13,2     | 17,7   |
| Antraeiliai elementai (%)              |        |          |        |
| Cl                                     | 0,1    | 0,065    | 0,37   |
| K                                      | 0,0047 | 0,025    | 0,07   |
| Mg                                     | 0,27   | 0,74     | 0,29   |
| Na                                     | 0,53   | 0,76     | 0,77   |
| S                                      | 0,08   | 0,07     | 0,021  |
| Pagrindiniai užuomazgų elementai (ppm) |        |          |        |
| Al                                     | 29     | 210      | 55     |
| B                                      | 22     | -        | 11     |
| F                                      | 400    | 215      | 50     |
| Fe                                     | 76     | 44       | 34     |
| Pb                                     | 4,4    | 15       | 17     |
| Sr                                     | 70     | 145      | 173    |
| Zn                                     | 205    | 148      | 170    |

Žmogaus kietieji audiniai yra sudėtinės medžiagos, kurios turi ir organines, ir neorganines sudedamąsias dalis [15]. Neorganinė dalis pagrinde yra sudaryta iš biologinio hidroksiapatito, sumaišyto su kitais jonų elementais. Organinę dalį apima kolagenas ir mažos proteinų proporcijos, tokios kaip fibronektinas, osteopontinas, osteokalcinas ir kaulų sialoproteinas [14].

Pažymėtina, jog priklausomai nuo sudedamųjų dalių ir jų kiekio kinta ir medžiagos savybės. Kaulų plastiškumą suteikia būtent kolagenas, o standumą suteikia esantys mineralai. Skirtingos mineralinės-organinės asociacijos audiniuose suteikia skirtingas charakteristikas: dantų emalis su didele mineraline dalimi yra kiečiausias audinys, kuris pasižymi dideliu atsparumu kompresijai ir nusidėvėjimui, tačiau taip pat yra gana trapus. Dentinas, kuris randamas po plonu emalio sluoksniu dantyje, yra žymiai mažiau mineralizuotas nei emalis ir būtent dėl jo kolageno matricos, dentinas pasižymi gana aukštais gniuždymo ir tempimo rodikliais. Kaulas, nors ir yra gana panašios kompozicijos kaip dentinas, tačiau, yra mažiau mineralizuotas ir pasižymi puikiais gniuždymo ir tempimo rodikliais bei puikiu prisitaikymu prie mechaninio streso [4].

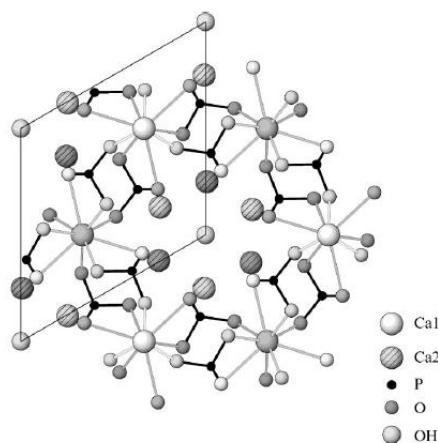
Taigi, pašalinus organinę dalį, kaulas būtų labai trapus su labai žema tempimo jėga, o sumažinus ar pašalinus mineralus, kaulas būtų labai lankstus, todėl yra labai svarbi šių dalių pusiausvyra, kad kaulas būtų tvirtas ir stiprus [15].

## 1.2. Hidroksiapatito apibūdinimas

Pažengusių medžiagų vystymasis kaulų audinių inžinerijoje vis dar išlieka pagrindine problema dėl nepakankamo kiekio biologiškai suderinamų ir aktyvių kaulinių medžiagų. Taigi, pastaraisiais metais

kaip potencialus kaulo pakaitalas buvo tyrinėjamas hidroksiapatitas, kuris dėl savo cheminės sudėties yra labai panašus į žinduolių kaulų ir kietųjų audinių mineralinį komponentą. Taip pat, Hap buvo pritaikytas kaip kaulinis užpildas implantuose ir pademonstravo puikias biosuderinamumo savybes ir imunogeniškumo nebuvimą [16]. Nepaisant šių privalumų, hidroksiapatitas turi ir trūkumų, pavyzdžiui, kietas Hap negali būti naudojamas norint tvarkyti kaulinius defektus, nes pasižymi mažu lūžio stiprumu (mažiau nei  $1 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) lyginant su žieviniu kaulu. Todėl, norint pagerinti šias savybes ir priartėti prie kaulinės medžiagos, Hap vystymasis tapo labai siekiama užduotimi [17].

Hidroksiapatitas (HAp) yra mineralinė kalcio apatito forma, kurios cheminė formulė yra  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . Dažniausia HAp forma yra šešiakampė ir yra biologiškai suderinama [19]. Tai yra pagrindinis dantų ir kaulų mineralas ir sudaro apie 70% kaulų ir apie 90% emalio. Fizikinė ir cheminė charakteristika yra labai svarbus parametras, nes nuo jo priklausys struktūra, grynumas, takumas [20,21,33].



**1.3 pav.** Hidroksiapatito struktūra

Hidroksiapatitas pasižymi skirtingomis mechaninėmis savybėmis skirtinguose intervaluose priklausomai nuo sintezės sąlygų: temperatūros ir trukmės [23]. Remiantis literatūra, hidroksiapatitui būdingas gniuždymo stipris yra tarp 133 ir 193 MPa, lenkimo stipris tarp 38 ir 250 MPa ir tempimo stipris tarp 49 ir 174 MPa. Šie rezultatai gali būti paveikiami medžiagos porėtumo rodiklių ir esančių priemaišų [24]. HAp būdingas tamprumo modulis yra lygus nuo 11,5 iki 27 GPa ir tai parodo, jog šis junginys yra trapi medžiaga [25]. Tą patį įrodo ir žemos lūžio rodiklio reikšmės, kurios yra tarp 0,6 ir  $1 \text{ MPa m}^{1/2}$ , o kauliniame audinyje šios reikšmės siekia tarp 2 ir  $12 \text{ Mpa m}^{1/2}$  [26].

Grynas hidroksiapatitas – tai stochiometrinė apatito fazė su 1,67 Ca/P moliniu santykiu, kuri laikoma stabiliausia kalcio fosfato druska, esant normaliai kambario temperatūrai ir pH tarp 4–12 [27]. Kristalinė HAp struktūra (1 pav.) dažniausiai yra šešiakampė singonija turinti  $P6_3/m$  erdvinę simetrijos grupę, kurios parametrai atitinkamai yra  $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,881 \text{ \AA}$ , ir  $\gamma = 120^\circ$ . Struktūrą sudaro matrica iš  $\text{PO}_4$  ketursienio ir jį laikančių įsiterpusių  $\text{Ca}^{2+}$  jonų.  $\text{Ca}^{2+}$  jonai yra dvejose skirtingose vietose – kruopščiai sulygiuotuose stulpeliuose ir eilutėse, o gretimi  $\text{OH}^-$  jonai vyrauja priešingose kryptyse.  $P6_3/m$  formoje vienietinės HAp dalelės organizuotos palei  $c$ -ašį.

Hidroksiapatitas taip pat egzistuoja ir kitose formose, pavyzdžiui, monoklinine forma su erdvine simetrijos grupe  $P2_1/b$ , kurios parametrai  $a = 9,4214 (8) \text{ \AA}$ ,  $b = 2a \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8814 (7) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ .



Pagrindiniai skirtumai tarp šių HAp formų yra OH<sup>-</sup> jonų orientacijos. Monoklininėje formoje visi OH<sup>-</sup> jonai, duotuose stulpeliuose, yra nukreipti ta pačia kryptimi, kuri persisuka kitame stulpelyje, o šešiakampio formoje gretimi OH<sup>-</sup> jonai jau yra nukreipti priešingomis kryptimis [28]. Monoklininė HAp kristalo struktūra yra labiausiai taisyklinga ir termodinamiškai stabili forma, kuri gali būti išgaunama tik labai aukštose temperatūrose [22]. Heksagoninė forma dažniausiai suformuojama nusodinimo metodu esant 25–100 °C, o monoklininė forma yra suformuojama pirmiausiai pakaitinant šešiakampę formą ore 850 °C temperatūroje ir tada atvėsinant iki kambario temperatūros [29].

Hidroksiapatitas plačiai studijuojamas kaip implanto medžiaga dėl savo puikių bioaktyvumo, biosuderinamumo ir antibakterinių savybių. Jis taip pat turi išskirtinę savybę, skatinančią osteointegraciją [30]. Hidroksiapatito savybės, įskaitant aukščiau išvardintas, gali būti patobulintos naudojant Ca<sup>2+</sup>, Po<sub>4</sub><sup>3-</sup> ir OH<sup>-</sup> jonų pakaitalus HAp kristalinės gardelės struktūroje arba pridėjus kelias medžiagas į patį hidroksiapatitą. Tačiau, laikoma, jog atomų įterpimas į struktūrą yra raktas norint pagerinti HAp medžiagų savybes ir taip pasiekti platų šios medžiagos pritaikymą [31].

Hidroksiapatitas yra plačiai naudojamas klinikiams tyrimams kadangi turi panašų mineralinį komponentą, kuris formuojamas žmogaus skelete. Kadangi HAp pasižymi puikiomis biosuderinamumo ir osteokondukcinėmis savybėmis bei puikiu biologiniu aktyvumu ir cheminiu stabilumu, todėl nesukelia atmetimo reakcijos, kai yra implantuojamas į žmogaus kūną ir yra plačiai naudojamas kaip bioaktyvi danga ant metalų substratų [32].

Nepaisant to, kad HAp naudojamas kaip gera dangos medžiaga audinių inžinerijoje, tačiau HAp pritaikymas klinikiuose tyrimuose yra labai ribotas dėl savo trapumo ir prastos adhezijos savybių. Norint pagerinti HAp mechanines savybes ir atsparumą korozijai, buvo pasitelkta keli polimerai ar junginiai tokie kaip želatina, chitosan ir grafeno oksidai [34].

### 1.2.1 Hidroksiapatito sintezės būdai

Naudojant įvairius metodus buvo atlikta daug bandymų mėginant susintetinti bioaktyvų Hap, įskaitant “šlapios chemijos” metodą, zolių-gelių metodą, hidroterminę sintezę ir kombinuotus metodus. Atlikus įvairius bandymus, įrodyta, kad mechaninėms ir bioaktyvumo savybėms turi įtakos galutinių dalelių charakteristikos: dydis, forma, pasiskirstymas ir kristališkumo laipsnis [35, 36].

Sintetinis HAp gali būti ruošiamas keliais metodais, tokiais kaip nusodinimas, hidrolizė ir hidroterminis metodas, panaudojant įvairius sintetinius reagentus ir natūralius išteklius. Naudojant šiuos metodus ir kaitaliojant sintezės parametrus, išgaunamos skirtingų savybių medžiagos [37]. Yra aiškių įrodymų, jog HAp biosuderinamumas ir bioaktyvumas priklauso nuo daugelio faktorių, tokių kaip grynumas, kristalų dydis ir morfologija, kurie priklauso nuo sintezės proceso (koncentracijos, reagentų eiliškumo, pH ir temperatūros) ir terminio apdorojimo džiovinant ir sukepant [38, 39].

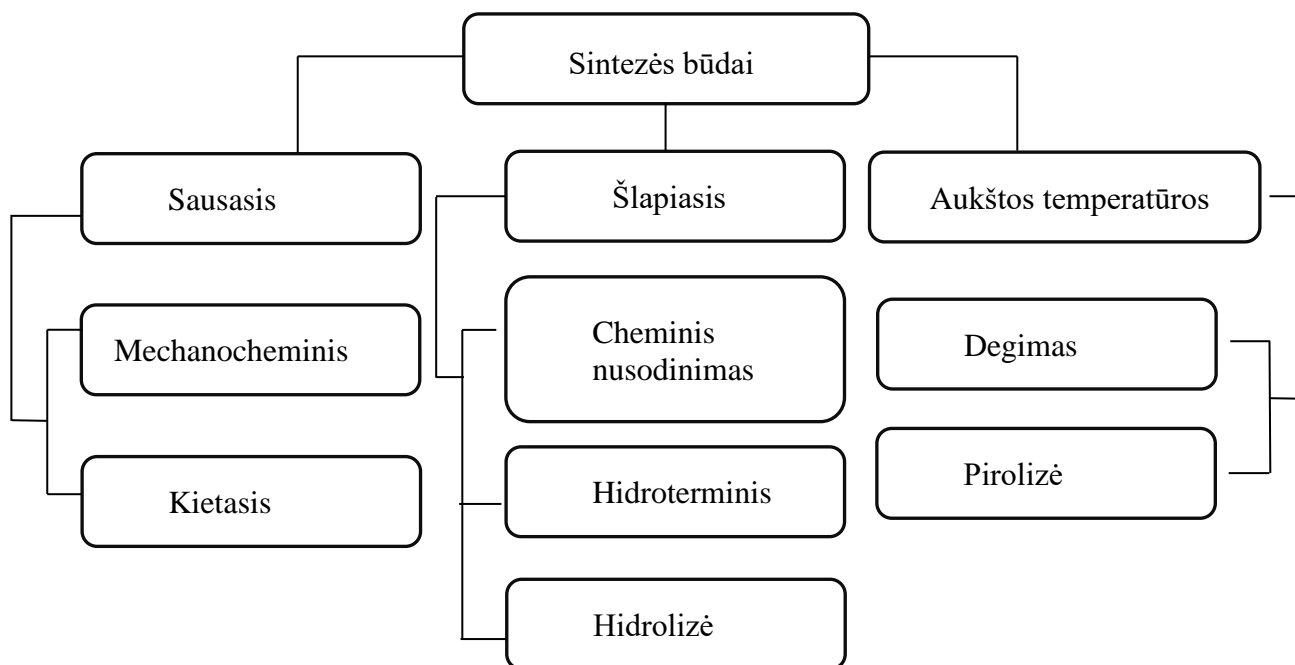
Kitavertus, Hap gali būti išgautas iš natūralių kalcio turinčių biošaltinių, tokių kaip galvijų kaulų, žuvų kaulų, sepijų kaulų bei austrių kriauklių naudojant kietos būsenos procesus. Pagrindinis privalumas naudojant biologinius išteklius yra tas, jog jų morfologija ir struktūra panaši į žmogaus. Tačiau, problema išskyla dėl natūralaus kaulų fizinės ir cheminės sudėties kintamumo. Taigi, kai kurie iš šių išteklių gali kentėti dėl išnykimo, pavyzdžiui koralai, kadangi jie labai lėtai auga. Naudojant kriaukles, jose aptinkama natūralių elementų pėdsakų, tokių kaip K, Na, Mg, Si, ir Sr, kurie, įterpant

į sintetinamo Hap kristalo struktūrą, paverčia medžiagą dar labiau suderančia su žmogaus kaulu. Taigi, tai sustiprina fiziologines funkcijas po implantacijos. Taip pat, naudojant kriaukles, susintetintas Hap pasižymi pranašesniu sukepimo ir osteokondukciniams savybėmis [40].

Hidroksiapatito sintezė gali būti atliekama įvairiais būdais, naudojant įvairias technikas, tačiau, visus metodus galima būtų klasifikuoti į kelias grupes:

- Sausasis būdas,
- Šlapiasis būdas,
- Aukštos temperatūros metodas.

Kiekvienas šis metodas sukelia skirtingus pokyčius dydyje, morfologijoje ir taip pat turi įtakos skirtingose kalcio fosfato kristalinėse fazėse. Šios charakteristikos daro poveikį bioaktyvumui, mechaninėms ir biologinėms savybėms [32].



**1.4 pav.** Hidroksiapatito sintezės būdai

#### *Sausasis metodas*

Sintetinant Hap naudojant šį būdą, jį galima būtų perskirti į kietosios būsenos ir mechanocheminį būdus. Šiame metode, medžiagos yra sumaišomos būdamos kietos būsenos. Esminis šio metodo reikalavimas yra tas, jog norint, kad reakcija įvyktų, mikstūra turi būti idealiai homogeniška. Galutinio produkto grynumas labai priklauso nuo tikslių pasvėrimų ruošiant medžiagas [32].

#### *Šlapiasis metodas*

Šis metodas reikalauja, jog vykdant sintezę būtų naudojami tirpalai. Kai kurie šlapijieji metodai dažnai naudojami HAp ekstrakcijai, įskaitant cheminį nusodinimą, hidrolizę ir hidroterminį metodą. Šis būdas leidžia kontroliuoti struktūrą, morfologiją ir medžiagos dydį. Šlapijieji metodai gali būti atliekami vandenyje arba organiniuose tirpikliuose keliose reakcijose su įvairiais reagentais. Jie taip

pat gali būti atliekami aplinkos arba aukštesnėje temperatūroje, esant atmosferiniam ar aukštam slėgiui. Žinoma, yra ir trūkumų, iš kurių pažymėtina, jog šiuo metodu susintetintas HAp pasižymi mažu kristališkumu dėka palyginus žemos proceso temperatūros [41].

### *Aukštos temperatūros būdai*

Hidroksiapatitas taip pat gali būti susintetintas naudojant labai aukštas temperatūras, dėl kurių medžiaga suyra. Šią grupę pagrinde sudaro degimas ir pirolizė, tačiau, pažymėtina, jog lyginant su kitais būdais, šie naudojami labai retai. Taip yra todėl, kad sintezės pasižymi prasta parametru kontrole ir dėl to, jog sintetinama produkcija jungiasi į agregatus [32].

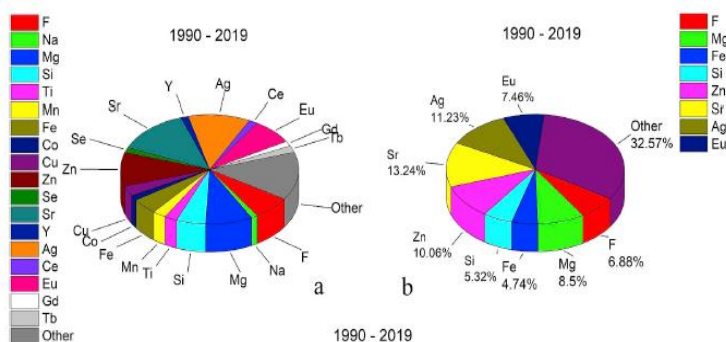
### **1.2.2 Hidroksiapatito su įsiterpusiais metalų jonais apibūdinimas**

Hidroksiapatitas (HAp) yra vienas iš pagrindinių neorganinių medžiagų, esančių žinduolių organizme, o kitas, žinoma – vanduo. Lyginant su kitais cheminiais junginiais, priklausančiais jų klasei, hidroksiapatitas ir vanduo išsiskiria savo neįprastų savybių įvairove, kurioms paaiškinti kartais tenka paneigti akivaizdžius paaiškinimus [42,43]. Vienas iš jų yra jų gebėjimas dalyvauti daliniame ar visiškame jonų pakaitų procese, taip pakeičiant vieną arba visus pagrindinius jonus esant gana aukštomis koncentracijoms ir visai nesumažinant kristalo simetriškumo, kuris atitinka  $P6_3/m$  erdvinei grupei [44].

Dauguma tyrimų koncentruojasi ties metalų jonų pakaitais hidroksiapatite vietoj kalcio [45]. HAp kristalo struktūra gali įsisavinti įvairius pakaitalus. Šie pakaitai gali daryti įtaką kristalinės gardelės parametrams, kristalo morfologijai, kristališkumui, fazės kompozicijai ir susintetinto HAp tirpumui bei šiluminiam stabilumui [46] [8].

Jonų pakaitų reakcijos, priklausomai nuo pakaito dydžio ir kiekio, gali sukelti pasikeitimus mikrostruktūroje, terminiam stabilumui, dekompozicijoje į kitas fazes, dalelių dydyje, gardelės parametruose, kristalo morfologijoje, apatito kristališkume ir tirpume [47-48].

Natūralus kaulas yra nestechiometrinis, prastai kristališkas ir pasižymi įsiterpusiais karbonatų jonais. Stechiometrinis hidroksiapatitas pasižymi kalcio/fosfato santykiu lygiu 1,67. Siekiant pagerinti hidroksiapatito savybes, tokias kaip antibakterines savybės, mechaninį stiprumą ir tirpumą, yra pakeičiami įvairūs jonai: sidabras, cinkas, bismutas, varis, stroncis, silikatas ir karbonatas, tačiau tai įmanoma tik struktūros lankstumo dėka [49]. Taigi, atlikti įvairūs tyrimai su įvairiais elementais siekiant patobulinti HAp medžiagą ir pritaikyti ją įvairiose srityse (1.5 pav.).



**1.5 pav.** Elementų panaudojimas pakaitų reakcijoje

Nepaisant to fakto, jog Ca/P molinis santykis dėl pakaitų gali nukristi nuo 1,667 iki 1,33 kalcio vietose [50] ar pasiekti 1,85 fosfatų vietose [51], tačiau, medžiagos kristalografinis identiškumas neturi būti prarastas. Vienas iš būdų, kuriuo pasiekiamas pašalinio jono prisitaikymas, yra defektų sudarymas, kurie susidaro dėl suporuotų vakancijų esančių ant priešingai įkraudų gardelės pusių. Tokių defektų susikaupimas priveda prie gardelės iškraipymo ir tai paaiškina, kodėl jonais įterpto HAp kristališkumas dažniausiai, bet ne visada, yra skurdesnis nei grynas analogas [52]. Taip pat, vietoj kalcio katijonais įterptas HAp dažniausiai vaizduoja aukštesnį Ca/P molinį santykį nei patys stochiometriniai [53]. Jo tirpumas, dėl žemesnio kristališkumo, taip pat linkęs pakilti, taip paveikiant daugybę savybių: nuo geometrijos iki porėtumo, mechaninių savybių, ląstelių adhezijos, mechanotransdukcijos ir kitų, šios savybės pasireiškia, kai HAp yra įterpiamas į biologinį audinį [54].

Hidroksiapatitas kaip minėta anksčiau, yra biologiškai suderinama ir aktyvi medžiaga, kuri gali sukurti cheminius ryšius su kaulu [55]. Biologinių ir fizikocheminių savybių pagerėjimas gali būti pasiektas pakeičiant ir įterpiant jonus, kurie paprastai egzistuoja natūraliame kaulo apatite. Dauguma natūralių apatitų yra nestochiometriniai dėl esančių sudedamųjų jonų tokių kaip katijonai ( $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ) ar anijonai ( $HPO_4^{2-}$  ar  $CO_3^{2-}$ ). Šešiakampė HAp struktūra įgalina kai kuriuos jonų pakeitimus priklausomai nuo krūvio tipo, krūvio dydžio ir jono spindulio. Šie pakaitai pakeičia struktūrą, mechanines ir biologines hidroksiapatito savybes [56].

#### *Antibakterinės savybės*

Kaip jau žinoma, pasaulyje egzistuoja virusų, grybų ir bakterijų įvairovė. Tokia įvairovė kenkia medicininiams medžiagoms, kadangi mikroorganizmai auga ant šių paviršių. Taigi atsiranda būtinybė atrasti medžiagas, kurios pasižymėtų itin aukštu antibakteriniu atsparumu. Žinoma, jog dirbtinis hidroksiapatitas nepasižymi labai dideliu antibakteriniu atsparumu, todėl tai privedė prie tyrimų, kurių metu siekiama modifikuoti gryną HAp su bakteriostatiniais jonais, tokiais kaip Sr, Zn, Ce ir Ag [57-58].

Pagrindinė problema kaulų implantų medžiagose yra infekcijos po operacijos, kurios veda link rimtų komplikacijų, jei yra tinkamai nesutvarkomos ir nekontroliuojamos [60]. Implantų infekcijos gali sukelti užsitęsusi, sekinanti skausmą ir dažniausiai, galiausiai, tai baigiasi implanto pašalinimu. Norint išvengti tokių pasekmių, patartina naudoti medžiagas su kuo didesniu mikrobiniu atsparumu. Pastaraisiais metais, neorganiniai antimikrobiniai agentai susilaukė labai daug dėmesio dėl savo stabilumo ir saugumo. Dažniausiai šie neorganiniai agentai yra vario, sidabro ir cinko jonai [61] [6]. Taigi, antibakterinių savybių tobulinimas HAp medžiagose tapo vienu iš pagrindinių tikslų norint užtikrinti biomedžiagų implantų su HAp panaudojimą [59].

Pastaruju metu, keli antibiotikai ir metalų jonai (sidabro, vario, cinko ir t.t) yra vis panaudojami norint užkirsti kelią mikrobų adhezijai ir augimui [62]. Tačiau, dauguma mikrobų įgijo atsparumą antibiotikams ir gali privesti prie antibiotikų pašalinimo, todėl metalų jonų panaudojimas kaip alternatyva sumažinti bakterijų infekcijų riziką susilaukė daug susidomėjimo [63]. Įvedant tokius metalų jonus kaip Ag, Zn, Ti, Cu į hidroksiapatito struktūrą parodė puikius rezultatus, kadangi pagerėjo jo savybės: tirpumas, kristališkumas, morfologija, elektrinės, optinės ir dielektrinės savybės [64]. Tarp visų išvardintų jonų, sidabro jonas plačiau nagrinėjamas dėl savo pranašesnių cheminių ir fizikinių savybių tokių kaip biologinis suderinamumas, aukštas terminis stabilumas, mažas nepastovumas ir svarbiausia netoksiškas žmogaus ląstelėms esant žemoms koncentracijoms [65] [3].

Atlikus įvairius tyrimus, buvo pastebėta, jog cinko įvedimas į implantus skatina kaulo formavimąsi aplink implantą ir sumažina uždegiminį poveikį. Taip pat,  $Zn^{2+}$  jonai dalyvauja osteoklastiniame slopinime. Zn aptinkamas visuose biologiniuose audiniuose, stimuliuoja kaulų mineralizaciją ir padeda patologinėje kalcifikacijoje [59].

Nano sidabro dalelės gali sukelti struktūrinius pokyčius membranoje ir ląstelių sienelėse. Konkrečiai, dalelės prisiriša prie bakterijos DNA ir RNA ir sustabdo bakterijos reprodukciją. Be to, Ag inhibuoja bakterijos sienelių elektronų pernašos grandinę ir taip sukelia bakterijos destrukciją.  $Ag^+$  spindulys yra 0,126 nm, kuris yra artimas  $Ca^{2+}$  spinduliui (0,100 nm). Taigi esant konkrečioms aplinkybėms, Ag jonai gali užimti Ca jonų vietą kristalinėje gardelėje [67] [2].

### *Tirpumo ir stiprumo savybės*

Cinko jonas turi 2+ krūvį ir gali būti įterptas į HAp struktūrą pakeičiant  $Ca^{2+}$  jonus. Šio jono įterpimas sumažina grūdelių dydį ir padidina HAp tirpumą. Cinko įterpimas į hidroksiapatitą yra labai reikšmingas, nes biologiniai audiniai tokie kaip kaulas ar žmonių dantų emalis yra sudarytas iš cinko turinčio hidroksiapatito. Šis, lemiamą reikšmę turintis elementas, užima svarbų vaidmenį daugumos fermentų aktyvume ir jų įsisavinimas ar atpalaidavimas kinta priklausomai nuo kaulų atsargų organizme.

$F^-$  jonas taip pat gali būti įvestas į HAp struktūrą ir jis konkuruoja su  $OH^-$  jonais.  $F^-$  jonai sumažina tirpumą ir padidina HAp tankį po sintezės. Taip pat, atlikus tyrimus, buvo aptikta, jog padidėja tvirtumas ir kietumas bei pagerėja kristališkumas. Dar kiti tyrimai parodė, kad  $F^-$  jonų įterpimas minimaliais kiekiais gali pagerinti hidroksiapatito biologines savybes (ląstelių prisitvirtinimą, paplitimą, funkcionalumą) [59]. [7].

Pastaruoju metu, ryšio stiprumo testas parodė, kad manganu pakeisti HAp audiniai yra stipresni nei HAp audiniai be jokio pakaitalo. Mn-HAp padengti paviršiai pademonstravo aukštesnį atsparumą korozijai nei HAp audiniai be jokio pakaitalo. Taip pat pastebėta, kad tokie audiniai gali greitai stimuliuoti kaulą primenančio apatito nukleaciją ir augimą [66] [1].

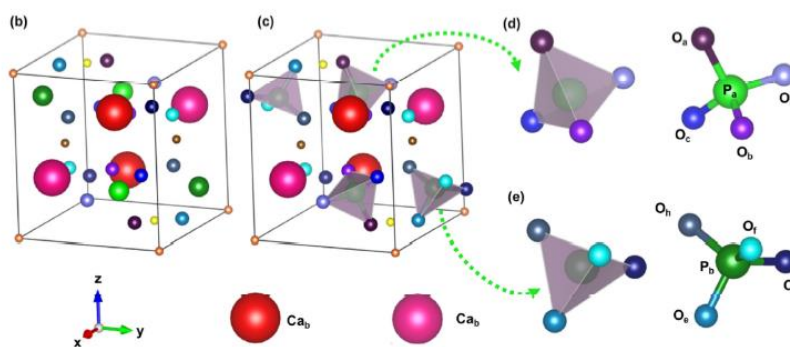
Šis gebėjimas pritraukti ir įterpti daugybę skirtingų jonų rūšių kaip pakaitus ir taip analizuojant bei valdant HAp savybes, pavertė šiuos tyrimus į visiškai atskirą apatitų chemijos sritį. Begalės grupių mokslininkų šiuo metu paskyrė save tyrimams būtent šiai sričiai, jog surasti idealų jonų pakaitą ar kombinaciją.

### **1.3. Monetito apibūdinimas**

Monetitas ( $CaHPO_4$ ) yra vienas iš švelniai rūgštinių ir tirpių ( fiziologinėje pH terpėje) kalcio fosfatų (CaP) fazių. Šiuo metu, dėl savo išskirtinės savybės savaime sukietėti po tam tikro laiko, ši medžiaga užima labai svarbų vaidmenį tyrimuose kaip miltelinis komponentas CaP pastose, kurios naudojamos skeleto defektams tvarkyti.  $CaHPO_4$  naudojamas ir kai kuriose dantų pastose, kramtomose gumose ir maisto industrijoje – kaip rūgštingumo reguliatorius, anti-kepimo agentas, tešlos modifikatorius, emulsiklis (maisto adityvusis numeris: E341). Monetitas taip pat yra naudojamas emalio remineralizacijos procese, vandens nukenksminime, kaulų ir audinių užpilduose dėl savo netoksinių savybių ir biosuderinamumo charakteristikos [68].

Monetito cemento struktūra natūraliai egzistuoja kaip triklinikinė ir remiantis kristalinės gardelės parametrų standartais,  $a= 6.910 \text{ \AA}$ ,  $b= 6.627 \text{ \AA}$ ,  $c= 6.998 \text{ \AA}$ ,  $\alpha= 96.34^\circ$ ,  $\beta=103.82^\circ$  ir  $\gamma= 88.33^\circ$  esant  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  su  $Z=4$ . Tai nusako triklinikinę-pinakoidalinę asambliją, kurioje  $\text{CaHPO}_4$  grandinės yra susietos per tris vandenilio ir kalcio oksido ryšius.

Nepaisant to, kad tiek brusitas, tiek monetitas turi tokią pačią cheminę formulę (apart kristalizacinio vandens), taip pat tokį patį kalcio ir fosfatų santykį ( $\text{Ca/P} = 1$ ), tačiau, jų savybės labai skiriasi.

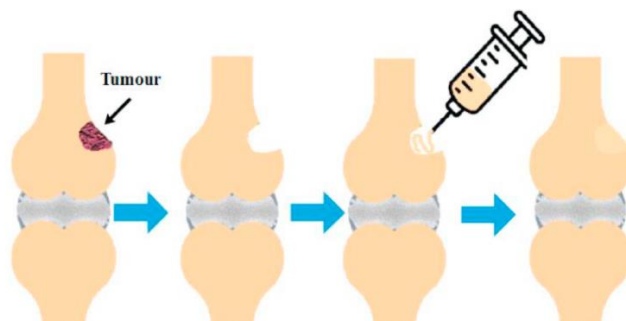


1.6 pav. Monetito struktūra

Rūgštiniai kalcio fosfatai, tokie kaip dikalcio fosfatas (DCP),  $\text{CaHPO}_4$  (monetitas), dikalcio fosfato dihidratas,  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (brusitas) yra termiškai nestabilūs, nes esant pH vertei didesnei nei 6-7 pereina transformacijas į stabilesnį kalcio fosfato junginį. Tai reiškia, kad panaudojus šias medžiagas esant  $\text{pH} \sim 7$ , rūgštiniai fosfatai persikristalizuoja į hidroksiapatitą [69].

Kaulai yra viena iš pagrindinių žmogaus kūno dalių, kurie suteikia formą, stabilumą ir stiprumą gyvam organizmui. Dėl tam tikrų incidentų ar blogų sąlygų, kai kurios kaulų dalys yra prarandamos ir jų atstatymas yra būtinas. Šiems defektams pašalinti gali būti naudojamos biologiškai skaidomos ar neskaidomos medžiagos, tačiau kartais naudojami net ir jų deriniai. Kadangi, polimerinės medžiagos pasižymi tam tikrais sunkumais panaudojime, todėl dažniau naudojami HAp, TCP, DCP.

Monetito cementas ( $\text{CaHPO}_4$ ) yra šiek tiek rūgštinis natūraliai ir turi savaiminio sukietėjimo savybę, todėl yra plačiai naudojamas tvarkant žinduolių skeletus (1.7 pav.). Taip pat dėl šios savybės nuo seniau yra naudojama dantų pastose, kramtomose gumose ir kaip emulsiklis.



1.7 pav. Monetito medžiagos panaudojimas užpilduose

Cementas yra tokia medžiaga, kuri sujungia 2 sudedamąsias dalis į vieną. Kaulų cementas taip pat gali būti apibūdinamas kaip miltelių ir skystos fazės mikstūra, kuri po sumaišymo ne tik tampa

kieta, bet ir tvirtai prisitvirtina kūne. Žinduolių organizmuose vieni iš pagrindinių mineralų yra fosfatai, todėl kaulų užpildų medžiagų ištekliai yra paremti būtent kalcio fosfatais, nes turi akivaizdų panašumą su žmogaus kietaisiais audiniais [70].

### 1.3.1 Monetito sintezė

Monetito biokeramika gali būti paruošiama modifikuojant brusito cemento paruošimo sąlygas [71]. Pavyzdžiui, ruošiant brusito cementą esant labai žemoms pH sąlygoms, ar esant vandens trūkumui aplinkoje, ar tiesiog vykdant reakciją su metalų jonais, kurie leistų susidaryti monetitui vietoj brusito [72]. Kitas metodas, kuriuo galima susintetinti monetitą yra paprasčiausia brusito terminė dehidracija, nors pažymėtina, kad šiuo būdu galima sukelti biokeramikos susitraukimą ir taip pažeisti jos mechanines savybes. Tačiau, valdant aukštą slėgį ir drėgmės lygį dehidracijos metu, susitraukimas gali būti kontroliuojamas. Sintetinimas autoklave suteikia tinkamą temperatūrą, slėgį ir drėgnį, kas veda link monetito išgavimo be jokių geometrinių pasikeitimų medžiagoje. Dėl kaitinimo pasikeičia fizikinės savybės, kurių pasikeitimas pagerina biosorbcines savybes. Monetito biokeramika paruošta šiuo metodu stimuliuoja vertikaliųjų kaulų priauginimą ir kaulų defektų regeneraciją tiek gyvūnų, tiek žmonių organizmuose ir gali pasiekti geresnius rezultatus nei hidroksiapatito biomedžiagos.

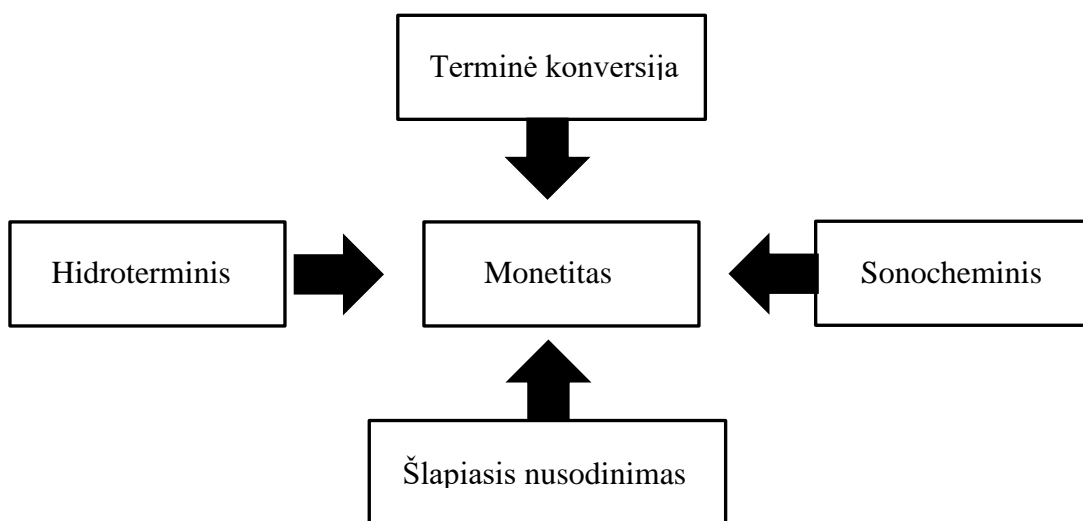
Svecova ir Bartunek metodu, abi medžiagos buvo homogenizuojamos naudojant ultragarso aparatūrą. M. Karimi šį monetitą sintetino naudojant terminį metodą. Remiantis dar kitais tyrimais, monetitas gali būti susintetinamas tiesiog naudojant brusito modifikaciją nusodinimo sąlygomis. Taip pat panašus metodas yra ir brusitą laikant rūgštinėmis sąlygomis ir kai yra vandens trūkumas. [73-75].

Monetito cementas gali būti sintetinamas, kai vykdoma reakcija su fosforo rūgštimi ( $H_3PO_4$ ) ir kalcio hidroksidu ( $Ca(OH)_2$ ). Remiantis Ca/P moliniu santykiu galima apskaičiuoti, kokiomis koncentracijomis miksuoti abi medžiagas, ir nustatyti kokias sąlygas naudoti. Šiuo atveju procesas vyksta pagal šią reakciją:



Apibendrinant įvairius tyrimus ir straipsnius, kuriuose aprašytos monetito išgavimo sintezės, galima išskirti 4 sintezės būdus [73-75]:

- Terminis apdorojimas,
- Hidroterminė sintezė,
- Sonocheminis metodas,
- Šlapiasis nusodinimas.



1.8 pav. Monetito sintezės metodo būdai

### 1.3.2 Monetito savybės

„Savaiminio sukietėjimo laikas“ yra bene svarbiausias kriterijus visų cementinių medžiagų ir tiesiogiai kontroliuoja fizikines ir biologines savybes. Trumpai nusakant „laiko nustatymą“, tai yra cementui reikalingas laikas, per kurį jis tampa pakankamai kietas ir demonstruoja stiprią rezistenciją taikomai jėgai, kai yra įterpiamas į organizmą. Šiuo metu, įvairiais tyrimais yra stengiamasi sumažinti šį laikotarpį nuo dienos laiko tarpo iki valandų ar net minučių. Yra tam tikrų ypatybių, kurios paspartina kinetiką ir sumažina „savaiminio sukietėjimo laiką“. Šie faktoriai apima dalelių dydį, aukštesnę temperatūrą, aukštą kietųjų/skystųjų dalelių santykį, žemą kristališkumą. Tačiau, nors ir mokslininkai stengiasi sumažinti šį laiką, bet tai ne visada yra naudinga, nes kartais trumpesnis „savaiminio sukietėjimo“ laiko tarpas yra problema, kai gydytojas atlieka sunkesnę operaciją ir nespėja atlikti visų reikiamų procedūrų.

Mechanines savybes apima suspaudimo jėga, lūžio stiprumas, tampros jėga. Remiantis tyrimais, monetitas pasižymi prasta tempimo jėga, kuri gali būti pagerinama naudojant įvairius pakaitus. Taip pat, tuo pat metu, ši žema tempimo jėga paverčia tokią medžiagą netinkama medicininiam panaudojimui, todėl pakaitų naudojimas tampa būtina procedūra.

Biologines savybes apima tirpumo savybes, rezorbcija, osteointegracija ir biologinis suderinamumas. Nors ir HAp labai primena mineralus, esančius žmogaus organizme, tačiau, jo rezorbcijos lygis yra gana limituotas, o monetitas turi geresnes rezorbcines savybes. Taip pat, remiantis tyrimais, pastebėta, jog monetitas turi ir geresnę biologinį suderinamumą bei osteokondukcines savybes, ir yra laikomas puikia matrica kaulų audinių inžinerijai. Taip pat pastebėta, jog monetitas demonstruoja geresnę skaidymosi intervalą ir sparčiai nesitransformuoja į apatito sluoksnį [77].

Buvo ištirta monetito tirpumo kinetika vandenyje esant 37°C temperatūroje. Šie tyrimai parodė, jog  $\text{Ca}^{2+}$  jonai ir  $\text{HPO}_4^-$  jonai iš pradžių atlaisvinami iš  $\text{CAHPO}_4$  ir visiškai sustojo po 4 dienų kontakto su vandeniu. Ca/P atominis santykis vandenyje, kuriame buvo atliktas eksperimentas, taip pat su laiku sumažėjo ir po 15 minučių disociacijos pasiekė 0,75, kol galiausiai po 4 dienų santykis buvo lygus



0,62 ir reakcija nustojo vykti. Palyginimui taip pat buvo atlikti eksperimentai su kitomis medžiagomis ir pastebėta, jog HAp medžiaga yra žymiai mažiau tirpi (-85,1), nei  $\text{CaHPO}_4$  (-6,9). Tuo galima paaiškinti, kodėl kai kurios sukietėjančios CaP pastos sudarytos iš apie 25%  $\text{CaHPO}_4$  medžiagos [76].

### 1.3.3 Pakaitų įtaka monetito savybėms

Nepaisant to, kad monetito sukietėjimo laikas yra valdomas ir pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, tačiau, norint panaudoti medicininiam tikslams, reikia pagerinti tam tikras savybes. Taigi, įterpimas pakaitų jonų į monetitą gali gerokai pagerinti savybes ir taip pasiekti, jog būtų naudojamas ortopedinėse operacijose. Norint pagerinti savybes ir plačiau panaudoti monetitą, naudojami įvairūs jonų pakaitai:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  ar kai kurios polimerinės medžiagos. Įvairūs tyrimai parodė, kad kiekvienas jonas turi savo privalumų ir savo vaidmenį fizikinėms, cheminėms ir biologinėms monetito savybėms.

Stroncis (Sr) turi gebėjimą sparčiai pagerinti kaulo vystymąsi ir šis elementas yra aptinkamas natūraliai mineralo fazėje gyvo organizmo kauliniame audinyje. Taip pat, ankstesniuose tyrimuose pastebėta, kad  $\text{Sr}^{2+}$  jonas monetite pagerina ne tik mechanines savybes, bet ir skaidymosi intervalą. Remiantis tyrimais, suspaudimo jėga gali būti pagerinama net iki 100% įterpiant į monetitą 5 % chitozaną [77].

\*\*\*\*\*

Apibendrinant literatūros duomenų apžvalgą galima teigti, kad hidroterminės sintezės metu susidarantys kalcio fosfatų junginiai hidroksiapatitas ir monetitas pasižymi unikaliosiomis savybėmis, dėl kurių yra plačiai naudojami kaulų ir audinių inžinerijoje, dantų implantuose bei skeleto defektams gydyti. Vienas iš perspektyviausių hidroksiapatito ir monetito gamybos būdų yra hidroterminė sintezė  $\text{CaO-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  sistemoje. Žinoma, kad šių junginių susidarymą įtakoja hidroterminio apdoravimo sąlygos, pradinio mišinio sudėtis ir naudojamų žaliavų prigimtis. Pažymėtina, kad lyginant su kitais metodais, hidroterminė sintezė pasižymi lengvai kontroliuojamomis sąlygomis ir suteikia nemažai pliusų, tokių kaip homogeniškumas, užuomazgų augimo kontroliavimas, kurie lemia dalelių agregaciją, dydžio bei morfologijos kontroliavimą.

Didžiulė virusų ir bakterijų įvairovė kenkia medicininėms medžiagoms, nes jie auga ant šių paviršių, todėl auga poreikis kurti medžiagas, kurios pasižymėtų itin aukštu antibakteriniu atsparumu. Žinoma, kad grynas hidroksiapatitas nepasižymi dideliu antibakteriniu atsparumu, todėl jis modifikuojamas bakteriostatiniais jonais. Tačiau, įterpiami jonai turi ne tik suteikti antibakterines savybes, bet ir pagerinti mechanines bei biologines savybes, kadangi medžiagos turi būti patvarios, jog būtų galima jas panaudoti įvairiose srityse. Šis gebėjimas pritraukti ir įterpti daugybę skirtingų jonų rūšių kaip pakaitus ir taip analizuojant bei valdant HAp savybes, pavertė šiuos tyrimus į visiškai atskirą apatitų chemijos sritį. Bėgalės grupių mokslininkų šiuo metu paskyrė save tyrimams būtent šiai sričiai, jog surasti idealų jonų pakaitą ar kombinaciją.

## 2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

### 2.1. Medžiagos ir tyrimų metodai

#### 2.1.1. Naudotos medžiagos

**1. Mėlynujų moliuskų kriauklės** (Geteborgas, Švedija). Mėlynujų moliuskų kriauklėse vyrauja kalcio karbonatas (97,3 %) bei nedideli kiekiai priemaišų: Na<sub>2</sub>O (0,44 %), SO<sub>3</sub> (0,33 %) ir MgO (0,23 %). Būdingos dvi kristalinės kalcio karbonato atmainos: kalcitas ir aragonitas. Pažymėtina, kad minėti junginiai skyla į kalcio oksidą ir anglies dioksidą 600–800 °C temperatūros intervale.

**2. Fosforo rūgštis** (UAB „EUROCHEMICALS“, Lietuva), tai silpna neorganinė rūgštis, kurios formulė H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Fosforo rūgštis yra bespalvis arba geltonos spalvos skystis. Sintzei naudotas 85 % vandeninis tirpalas, kurio tankis lygus 1,71 g/ml.

**3. Diamonio hidrofosfatas** (AB „REACHEM“, Švedija), tai balti, tirpūs vandenyje kristaliniai milteliai. Grynumas 99 %.

**4. Cinko nitrato tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O granules („Einecs“, grynumas 99 %).

**5. Kobalto nitrato tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O granules („Eurochemicals“, grynumas 99 %).

**6. Geležies nitrato tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O granules („Chempur“, grynumas 99 %).

**7. Vario nitrato tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O granules („Eurochemicals“, grynumas 98 %).

**8. Natrio fluorida tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje NaF granules („Chempur“, grynumas 99 %).

**9. Amonio fluorida tirpalas**, kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje NH<sub>4</sub>F granules („Eurochemicals“, grynumas 98 %).

#### 2.1.2. Tyrimų metodika

*Hidroterminė sintezė.* Paruošti mėlynujų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties ar diamonio hidrofosfato mišiniai, kurių sudėtis atitiko hidroksiapatito molinį santykį Ca/P = 1,67. Pradiniai mišiniai užpilti distiliuotu vandeniu, kad suspensijų vandens ir kietųjų medžiagų santykis V/K būtų lygus 10. Sintezė vykdyta nemaišomose suspensijose 40 ml talpos PTFE induose, sudėtuose į autoklavą „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 100, 140, 180, 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 0; 2; 4; 8 h. Temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai džiovinti 50 °C temperatūroje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 100 μm.

*Adsorbcijos eksperimentai.* Sunkiųjų metalų ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) ir  $F^-$  jonų adsorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje (Grant SUB 14), į 100 ml  $^1Me(NO_3)_x \cdot yH_2O$  ( $^1Me^{x+}$  koncentracija 1 g/dm<sup>3</sup>) ar  $^2KF$  ( $F^-$  koncentracija 1 g/dm<sup>3</sup>) tirpalus, įbertas 1,0 g monetito ar hidroksiapatito medžiagos. Sorbcijos trukmė 25, 45 ir 65 °C temperatūroje kito nuo 30 s iki 60 min. Adsorbuotų jonų kiekis nustatytas išmatuojant metalų ar fluoro jonų tirpale koncentracijos mažėjimą (po: 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 30 ir 60 min).

*Tirpalų pH matavimas.* Tirpalų pH vertės buvo išmatuotos pH-metru – Hanna instruments (*Hi 9321, microprocessor pH meter*) su stiklo elektrodu, kurio pH matavimo ribos nuo 1 iki 14,00. Tikslumas  $\pm 0,01$ .

*Atominė absorbcinė spektrinė analizė.*  $^1Me^{x+}$  jonų koncentracija tiriamuose tirpaluose nustatyta atominės absorbcinės spektrinės analizės (AAS) būdu „Perkin Elmer“ firmos (Vokietija) prietaisu „AASIN“. Matavimai atlikti 3 kartus. Priede Nr. 1 pateikti gradavimo grafikai naudoti  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  jonų koncentracijoms tiriamosiose terpėse apskaičiuoti.

*Fluoridų jonų nustatymas.*  $F^-$  jonų koncentracija skystoje terpėje matuota adsorbcijos metu pasirinktu trukmės intervalu potenciometrinio titratoriumi Mettler Toledo T 70 („Metler Toledo“, JAV) naudojant selektyvų  $F^-$  jonams elektrodą (jautrumas  $\pm 0,0001$  % (1 ppm)). Matavimai atlikti 3 kartus.

*FT-IR spektrinė analizė.* FT-IR spektrinė analizė atlikta spektrometru „Perkin Elmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje formoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm<sup>-1</sup>.

*Rentgeno spinduliuotės fluorescencinė analizė.* Bandinių cheminė analizė nustatyta rentgeno spinduliuotės fluorescenciniu spektrometru Bruker X-ray S8 Tiger WD. Naudotas rodžio (Rh) vamzdelis, antodinė įtampa  $U_a$  iki 60 kV, srovės stipris  $I$  iki 130 mA. Presuoti bandiniai matuoti helio atmosferoje. Koncentracijos apskaičiuotos naudojant SPECTRA Plus QUANT EXPRESS metodą.

*Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.* Rentgeno difrakcinė analizė atlikta difraktometru „Bruker AXS D8 Advance“. Naudota: spinduliuotė –  $CuK_\alpha$ , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,2 s, antodinė įtampa  $U_a = 40$  kV, srovės stipris  $I = 40$  mA. Rentgeno difrakcinės analizės matavimų tikslumas  $2\theta = 0,01$  °.

Sintezės produktų RSDA kreivių profilio analizė atlikta naudojant *Diffra.Topas 4.2* programinę įrangą. Vidutinis kristalitų dydis apskaičiuotas remiantis Sherrer lygtimi bei naudojant hidroksiapatito ir monetito kristalinės struktūros teorinius duomenis.

$$D_{hkl} = \frac{k_{hkl} \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (2.1)$$

čia:  $\lambda$  – monochromatinės rentgeno spinduliuotės bangos ilgis;  $\theta$  – difrakcijos kampas;  $\beta_{hkl}$  – smailės skersmuo ties viduriu;  $k$  – formos faktorius (naudotas 0,94);

Skaičiavimai laikomi patikimais, kai eksperimentinio ir apskaičiuoto difrakcinių profilių skirtumas yra nereikšmingas.

---

<sup>1</sup>Me<sup>x+</sup> - sunkiųjų metalų jonai:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$   
<sup>2</sup>Ka<sup>+</sup> - Na<sup>+</sup> arba NH<sub>4</sub><sup>+</sup> jonai

*Vienalaikė terminė analizė.* VTA atlikta LINSEIS STA PT1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas – 25–945 °C, etalonas – tuščias korundo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiglio, atmosfera krosnyje – azotas N<sub>2</sub>. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

*Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija.* DSK atlikta naudojant Netzsch DSC214 Polyma („Netzsch“, Vokietija) analizatorių. Temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 20–600 °C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

*Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM).* Atlikta naudojant prietaisą QUANTA200FEG („FEI“, JAV). Greitinimo įtampa – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinio elektrooptinio lęšio briaunos (WD) – 10,1 mm, detektorius – SE. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spindulių spektrometras (EDS) („Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX EDS“, Vokietija).

*Peršviečiamoji elektroninė mikroskopija (TEM).* Šis tyrimas buvo atliktas naudojant „Schottky“ tipo elektronų emisijos Tecnai G2 F20 X-TWIN aparatą (Olandija). Greitinimo įtampa – 200 kV.

*Dalelių dydžio pasiskirstymo nustatymas.* Nustatyta naudojant Cilas 1090 LD dalelių dydžių analizatorių intervale nuo 0,01 μm iki 500 μm, nešiklis – vanduo. Dalelės disperguotos ultragarsu 2 minutes kol dalelių pasiskirstymas vandenyje pasiekia 14 %. Matavimo trukmė – 70 s.

*Savitojo paviršiaus ploto nustatymas taikant BET metodą.* Bandinių savitojo paviršiaus plotas nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti spektrometru Quantachrome NovaWin („Quantachrome“, JAV) naudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitojo paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N<sub>2</sub> adsorbcijos izotermės duomenis 0,05 < P/P<sub>0</sub> < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{C_{BET}-1}{X_m \cdot C_{BET}} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m \cdot C_{BET}} \quad (2.2)$$

čia: X – N<sub>2</sub> adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui P/P<sub>0</sub>, g; X<sub>m</sub> – N<sub>2</sub> adsorbuota masė vienmolekuliniame sluoksnyje, g; C<sub>BET</sub> – BET konstanta, priklausanti nuo N<sub>2</sub> adsorbcijos aktyvacijos energijos vienmolekuliniame sluoksnyje.

Koordinatėse  $\frac{1}{X\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} - \frac{P}{P_0}$  BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas abscisių ašiai lygus:

$$S = slope = tg\alpha = \frac{C_{BET}-1}{X_m \cdot C_{RFT}} \quad (2.3)$$

Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis yra:

$$I = intercept = \frac{1}{X_m \cdot C_{RFT}} \quad (2.4)$$

Šie santykiai panaudoti X<sub>m</sub> ir C<sub>BET</sub> skaitmeninėms reikšmėms nustatyti:

$$X_m = \frac{1}{S+I} \quad (2.5)$$

$$C = \frac{1}{I \cdot X_m} \quad (2.6)$$

Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma 0,05–0,35 santykinio slėgio ( $P/P_0$ ) ribose. Bendras bandinio paviršiaus plotas  $S_t$  apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_m \cdot N \cdot A_{ad}}{M} \quad (2.7)$$

čia:  $N$  – Avogadro skaičius ( $6,023 \times 10^{23}$ );  $A_{ad}$  – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas,  $m^2$  (azotui  $A_{ad} = 16,2 \times 10^{-20} m^2$ );  $M$  – adsorbato molekulinė masė, g.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m} \quad (2.8)$$

čia:  $m$  – bandinio masė, g.

*Suminis porų tūris ir porų pasiskirstymas pagal spindulius.* Apskaičiuotas pagal koreliuotą Kelvino lygtį ir C. Orr bei J. M. Dalla Valle metodiką [57, 68, 69, 72, 76] naudojant  $N_2$  desorbcijos izoterme esant 77 K. Kelvino lygtis aprašo tam tikro spindulio kapiliare esančio adsorbato garų slėgio depresiją:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -2 \frac{\gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_k} \quad (2.9)$$

čia:  $P$  – adsorbcijos garų pusiausvirasis slėgis bandinio celėje, mm Hg;  $P_0$  – sočiųjų adsorbcijos garų slėgis adsorbcijos temperatūroje, mm Hg;  $\gamma$  – skystojo adsorbcijos ( $N_2$ ) paviršiaus įtempimas esant 77 K, erg/cm<sup>2</sup> ( $\gamma = 8,85$  erg/cm<sup>2</sup>);  $V_m$  – skystojo adsorbcijos ( $N_2$ ) molinis tūris, cm<sup>3</sup>/mol ( $V_m = 34,7$  cm<sup>3</sup>/mol);  $\theta$  – paviršiaus drėkinimo adsorbato kampas (priimta, kad kampas yra 0°, todėl  $\cos \theta = 1$ );  $R$  – universalioji dujų konstanta ( $R = 8,134 \times 10^7$  erg/(deg·mol));  $T$  – skystojo azoto virimo temperatūra ( $T = 77$  K);  $r_k$  – Kelvino spindulys, Å.

*Matematinis duomenų apdorojimas.* Atliekant cheminius arba technologinius tyrimus, kiekvienas eksperimentiškai nustatytas dydis nustatomas su paklaida. Paklaidos pagal pobūdį būna atsitiktinės ir sisteminės, pagal dydį grubios, kurių galima išvengti ir mažos, kurių negalima išvengti naudojant esamas matavimo priemones ir medžiagas. Pagal išreiškimo būdą paklaidos būna absoliutinės ir santykinės.

Patikimo intervalo nustatymas. Gavus eilę nustatinėjamo dydžio reikšmių  $x_1, x_2, \dots, x_m$ , atmetus grubias klaidas, apskaičiuojama vidutinė dydžio reikšmė. Jeigu abejojama, ar priskirti grubioms klaidoms ar palikti, tai naudojant 2.13 lygtį apskaičiuojama vidutinė gauto dydžio reikšmė:

$$x_{vid} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.10)$$

Čia:  $n$  – tiriamo parametro matavimų skaičius

Apskaičiuota reikšmė laikoma labiausiai tikėtina nustatinėjamo dydžio reikšme.

Toliau naudojant 2.14 lygtį, apskaičiuojama vidutinė kvadratinė atsitiktinio dispersija  $s_a^2$ . Ji parodo atskiro nustatymo metu gautos reikšmės vidutinį kvadratinį nuokrypį nuo vidutinės labiausiai tikėtinos reikšmės.

$$s_a^2 = \frac{(x_1 - x_{vid})^2 + \dots + (x_n - x_{vid})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{vid})^2}{n-1} \quad (2.11)$$

Tada apskaičiuojama eksperimento atsitiktinė paklaida  $w_a$ :

$$w_a = \frac{\sqrt{s_a^2}}{x_{vid}} \cdot 100, \% \quad (2.12)$$

Po to apskaičiuojamas tiriamo parametro nustatymo tikslumas  $\varepsilon_a$ :

$$\varepsilon_a = \frac{\sqrt{s_a^2}}{n} \cdot t_\beta \quad (2.13)$$

Čia:  $t_\beta$  – Stjudento kriterijus, randamas priedų lentelėje, pagal pasirinktą bendrą visumą  $\beta$  ir laipsnų skaičių  $k = n - 1$ . Dažniausiai naudojama  $\beta = 0,95$ .

Turint  $x_{vid}$  ir  $\varepsilon_a$  reikšmes apskaičiuojamos patikimo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos:

$$x_z = x_{vid} - \varepsilon_a \quad (2.14)$$

$$x_v = x_{vid} + \varepsilon_a \quad (2.15)$$

*Adsorbcijos proceso kinetiniai parametrai apskaičiuoti naudojant klasikinius adsorbcijos modelius.*

Adsorbcijos kinetiniai modeliai:

*Pseudo pirmojo laipsnio lygtis (Lagergreno lygtis).* Lagergren pateikė pirmojo laipsnio lygtį apibūdinančia kinetinį procesą tarp skysčio ir kietos būsenos adsorbento. Lygtis pavadinta pseudo pirmojo laipsnio siekiant ją atskirti nuo cheminių reakcijų kinetikoje taikomos pirmojo laipsnio reakcijos lygties, kurioje figūruoja koncentracijos. Klasikinė Lagergreno modelio matematinė išraiška, skirta adsorbcijos procesui aprašyti, yra tokia:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.16)$$

Čia:  $q_t$  – absorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu  $t$ ,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $q_e$  – absorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis,  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $k_1$  – pseudo pirmojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui,  $min^{-1}$ .

Net jeigu gautosios tiesės koreliacijos koeficientas yra artimas 1, tai dar nereiškia, kad šis modelis yra tinkamas eksperimentiniams duomenims aprašyti. Būtina palyginti apskaičiuotas ir eksperimentiškai nustatytas  $q_e$  vertes.

*Pseudo antrojo laipsnio lygtis (Ho lygtis).* Klasikinė Ho modelio matematinė išraiška, skirta adsorbcijos procesui aprašyti, yra tokia:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.17)$$

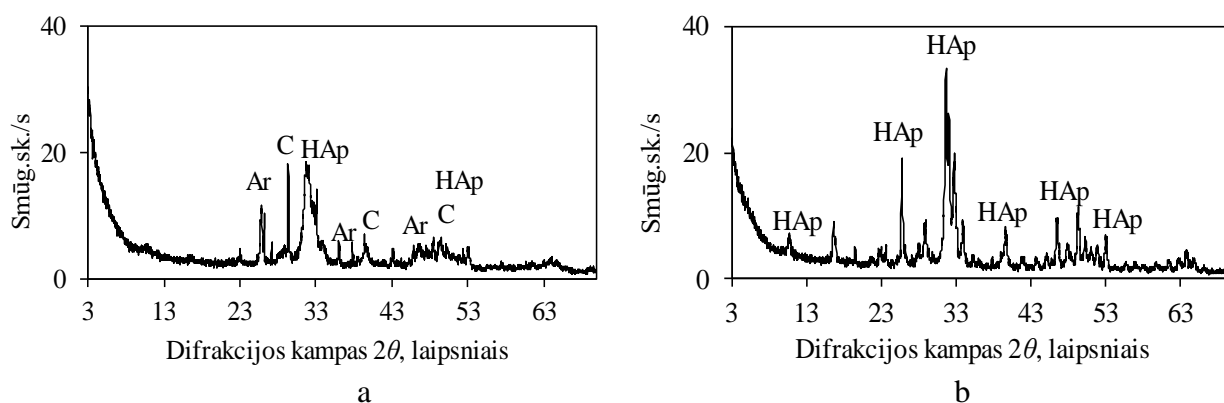
Čia:  $k_2$  – pseudo antrojo laipsnio lygties greičio konstanta  $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ .

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1 Hidroksiapatito kristalizacija hidroterminėmis sąlygomis ir apibūdinimas

Hidroksiapatito sintezei naudotas mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato mišinys, kurio Ca/P molinis santykis atitiko hidroksiapatito santykį (1,67). Nustatyta, kad jau temperatūros iki 100 °C kėlimo metu susidaro tikslinis sintezės produktas – hidroksiapatitas (PDF Nr. 01-075-3729), nes identifikuoti jam būdingi pagrindiniai difrakciniai maksimumai ( $d = 0,283; 0,272; 0,278; 0,308$  nm) (2.1 pav. a). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis sureaguoja diamonio hidrofosfatas, tačiau nesureaguoja pradiniai kalcio komponentą turintys junginiai kalcitas (PDF Nr. 01-083-1762) ir aragonitas (PDF Nr. 00-001-0628).

Ilginant sintezės trukmę iki 2–8 hidroterminio apdorojimo valandų didėja hidroksiapatitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai, tačiau sistemoje lieka nesureagavusių pradinių žaliavų (2.1 lentelė). Sintezės temperatūros didinimas iki 140 °C turi teigiamos įtakos kalcio karbonato sureagavimui, nes po 8 hidroterminio apdorojimo valandų identifikuoti tik pėdsakai pastarojo junginio (2.1 lentelė). Toliau didinant temperatūrą (180 °C ir 200 °C), pilnai sureaguoja kalcio karbonatas, o sintezės produktuose identifikuotas vienintelis kristalinis junginys hidroksiapatitas (2.1 pav. b ir 2.1 lentelė).



**2.1 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 100 °C (a) ir 180 °C (b) trukmė atitinkamai lygi 0 h ir 2 h. Čia: C – kalcitas, Ar – aragonitas, HAp – hidroksiapatitas

**2.1 lentelė.** Hidroksiapatito kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis

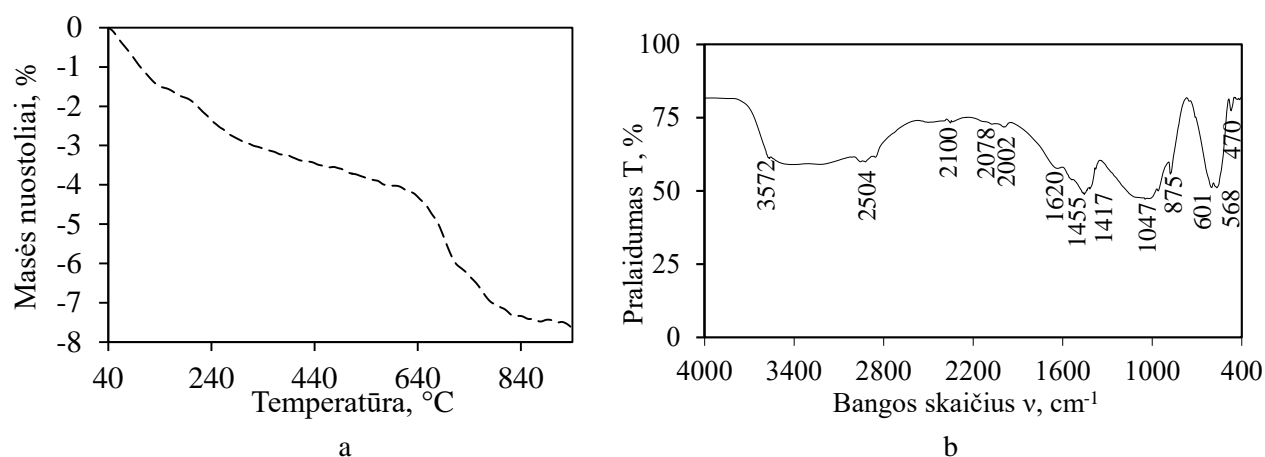
| Sintezės temperatūra | Sintezės trukmė |     |   |          |
|----------------------|-----------------|-----|---|----------|
|                      | 0               | 2   | 4 | 8        |
| 100 °C               | HAp+C+Ar        |     |   | HAp+C+Ar |
| 140 °C               | HAp+C+Ar        |     |   | HAp+C*   |
| 180 °C               | HAp+C*          | HAp |   |          |
| 200 °C               | HAp             |     |   |          |

\* junginių pėdsakai

Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, kad optimalios hidroksiapatito sintezės sąlygos yra 180 °C ir 2 h. Šiomis sąlygomis gautas hidroksiapatitas apibūdintas pagrindiniais instrumentinės analizės metodais skirtis miltelinio tipo bandiniams.

Naudojant Sherrer lygtį (2.1) bei hidroksiapatito kristalinės struktūros teorinius duomenis apskaičiuota, kad pastarojo junginio vidutinis kristalitų dydis yra 29 nm. Pažymėtina, kad smulkūs kristalitai yra pageidautini norint šią medžiagą panaudoti kosmetikos ar biomedžiagų gamyboje [1].

Termogravimetrinės analizės kreivė patvirtino gautus eksperimentinius duomenis (2.2 pav., a): tolygus masės mažėjimas iki ~600 °C temperatūros būdingas adsorbuoto ir struktūrinio vandens pasišalinimui iš HAp. Tuo tarpu staigus masės sumažėjimas aukštesniame temperatūros intervale (620-740 °C) nuo 4,26% iki 6,41% gali būti susijęs su kalcio karbonato pėdsakų skilimu ir adsorbuoto CO<sub>2</sub> pasišalinimu iš HAp struktūros. Pažymėtina, kad sintezės metu, kai sistemoje yra CO<sub>2</sub> dujų ar sintezė vykdoma naudojant karbonatus, gali susidaryti karbonizuotas HAp, t.y. dalis OH<sup>-</sup> jonų gali būti pakeisti CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupe [5]. Remiantis literatūromis duomenis [5], tiek gryno tiek karbonizuoto hidroksiapatito struktūros parametrai yra labai panašūs ir juos atskirti RSDA metodu yra sudėtinga.



**2.2 pav.** Hidroksiapatito termogravimetrinės analizės kreivė (a) ir FT-IR spektras (b)

Aptartus rezultatus patvirtino FT-IR duomenys. Nustatyta, kad dauguma absorbcijos juostų atitinka gryno hidroksiapatito spektrą (2.2 pav., b, 2.2 lentelė), o identifikuoti skirtumai susiję tik su hidroksi ir karboksi grupėmis. FT-IR spektre identifikuotos silpnos absorbcijos juostos ~630 cm<sup>-1</sup> ir ~3572 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje būdingos hidroksi grupei. Remiantis literatūra, pastarųjų juostų egzistavimas priklauso nuo hidroksiapatito kristalo struktūros: HAp pasižyminčiu dideliu kristalų struktūros

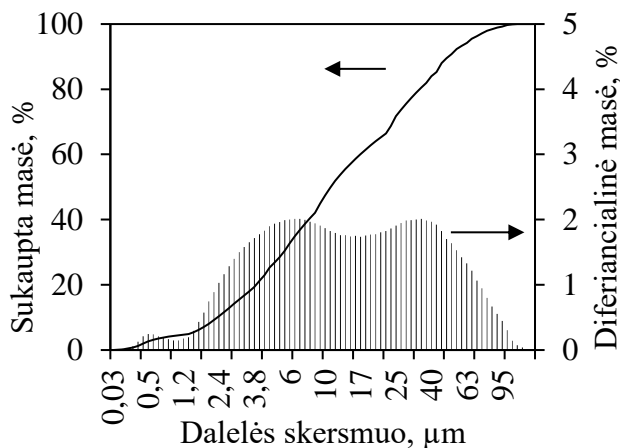


tvarkumu šios juostos yra aiškios, o mažo kristališkumo HAp jos persidengia su kitomis juostomis arba išvis neidentifikuojamos. Kaip minėta aukščiau, vidutinis sintetinio HAp kristalų dydis yra ~29 nm, o tai yra ~5 kartus mažesnis lyginant su literatūroje pateikiamais duomenimis [27]. Pažymėtina, kad identifikuotos adsorbcijos juostos būdingos  $\text{CO}_3^{2-}$  virpesiams, kurios nėra būdingos gryniems HAp. Šių juostų buvimas patvirtina kalcio karbonato priemaišų buvimą, bei pastarosios funkcinės grupės terpimąsi į HAp struktūrą.

**2.2 lentelė.** Hidroksiapatitui būdingų adsorbcijos juostų charakteristika [27]

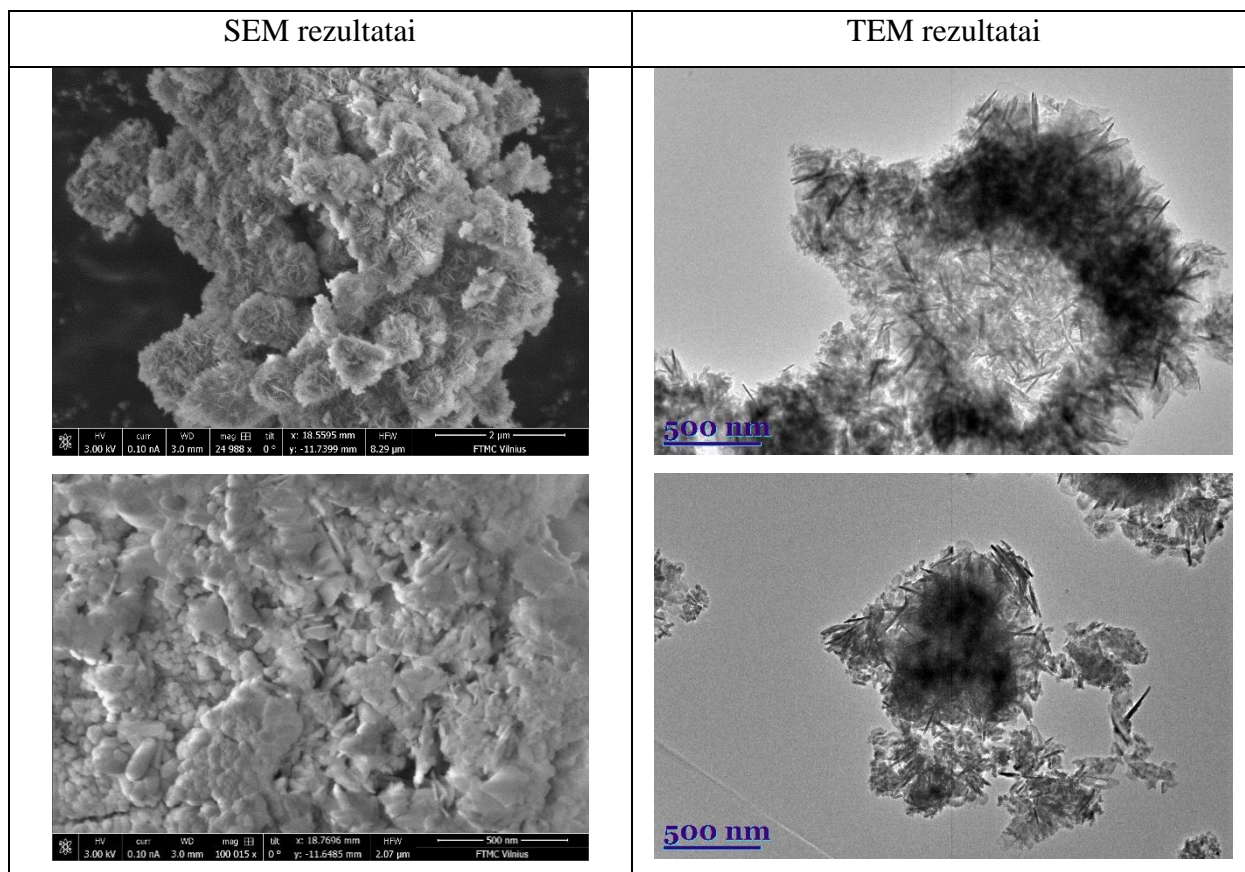
| Bangos skaičius  | Funkcinė grupė   |
|------------------|--|
| 3572             | tempiamieji $\text{OH}^-$                              |
| 3418, 2504       | absorbuoto vandens tempiamieji virpesiai $\text{OH}^-$ |
| 2100, 2078, 2002 | $\text{OH}^-$  |
| 1620             | (H–OH) ir $\text{HPO}_4^{2-}$                          |
| 1487, 1455, 1417 | $\nu(\text{CO}_3^{2-})$                                |
| 1047             | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\nu_3$                           |
| 875              | $\delta(\text{CO}_3^{2-})$                             |
| 601, 568         | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\nu_4$                           |
| 470              | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\nu_2$                           |

Viena svarbiausių medžiagų charakteristikų lemiančių jų panaudojimą yra dalelių dydis. Norint nustatyti vyraujančių dalelių skersmenis, buvo atlikta granulimetrinė analizė naudojant „CILAS 1190“ dalelių analizatorių. Nustatyta, kad sintetinio HAp dalelių skersmuo yra mažesnis nei 100  $\mu\text{m}$  (2.3 pav.). Apskaičiuota, kad dominuojančių dalelių (~80 %) dydis yra lygus 2,4–53  $\mu\text{m}$ , o paviršiaus plotas yra lygus 2068  $\text{cm}^2/\text{g}$ .



**2.3 pav.** Hidroksiapatito dalelių dydžio pasiskirstymas pagal skersmenis

Atlikus SEM ir TEM analizes pastebėta, kad sintetinio HAp dalelės yra sudarytos iš nano dydžio diskelių ir sukibusių sferų (2.4 pav.). Tuo tarpu, HAp kristalantai yra adatėlių formos, kurių vidutinis dydis yra artimas vertei, apskaičiuotai naudojant Sherrer lygtį ir RSDA duomenis (29 nm).

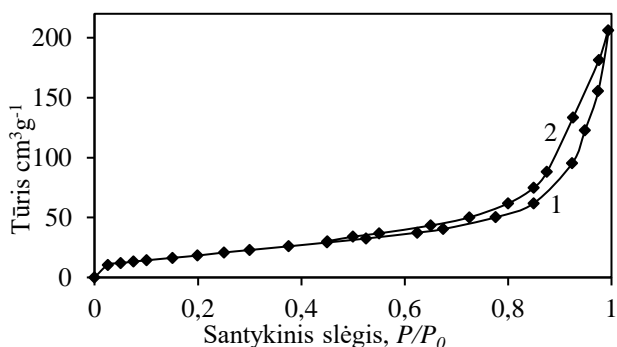


**2.4 pav.** Sintetinio hidroksiapatito SEM ir TEM nuotraukos

Remiantis literatūra [19], fizinės-cheminės savybės, aktyvių centrų prieinamumas ir kitos savybės priklauso ne tik nuo dalelių formos ir dydžio, bet ir paviršiaus ploto, porų dydžio pasiskirstymo, porų skersmens ir porų tinklo. Taigi, norint nustatyti šiuos parametrus, buvo atlikti azoto dujų adsorbcijos-desorbcijos eksperimentai.

Azoto dujų adsorbcijos ir desorbcijos izotermės pateiktos 2.5 pav. Remiantis IUPAC klasifikacija, adsorbcijos izotermė gali būti klasifikuojama kaip II tipo (adsorbcijos juosta netampa horizontali); tačiau aiškiai išreikšta histerezės kilpa yra būdingas IV tipo izotermės bruožas. Remiantis literatūros duomenimis, panašios izotermės yra būdingos miltelinio tipo bandiniams, kuriuose yra tiek makro- (porų skersmuo > 50 nm) tiek mezo- (porų skersmuo svyruoja nuo 2 iki 50 nm) porų [19]. Šio tipo izotermės gali būti naudojamos BET paviršiaus ploto skaičiavimams.

Histerezės kilpa gali būti klasifikuojama kaip H1 ar H3 tipo, o tai rodo kad, medžiagoje gali būti skirtingos formos dalelės (plokštelės ir/ar sferinės dalelės) bei poros (cilindriniai porų kanalai ar plyšio formos poros).



**2.5 pav.** Azoto dujų adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės

Norint apskaičiuoti bandinių savitojo paviršiaus ploto vertes, buvo naudota BET lygtis (2.2 lygtis) ir adsorbcijos izotermė  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$  slėgių intervale (2.8 pav.). Remiantis IUPAC, skaičiavimai gali būti laikomi patikimais, jeigu:

- Gaunama tiesinė priklausomybė  $(1/[X((P_0/P) - 1)]) - (P/P_0)$  koordinatėse;
- $C_{BET}$  konstantos reikšmė yra aukštesnė nei 2 ir žemesnė nei 150-300.

Nustatyta, kad  $S_{BET}$  skaičiavimai gali būti laikomi patikimais, nes gautos tesės reikšmingumo koeficientas  $R^2$  yra daugiau nei 0,99 (2.3 lentelė), o  $C_{BET}$  konstantos vertė yra lygi 26,97 (2.3 lentelė). Apskaičiuota, kad sintetinio hidroksiapatito savitojo paviršiaus ploto vertė yra lygi 75,12  $m^2/g$ . Pažymėtina, kad savitojo paviršiaus ploto vertė apskaičiuota naudojant azoto dujų adsorbcijos izotermę ir BET lygtį yra didesnė, nei išmatuota dalelių dydžio analizatoriumi, nes yra įvertinamas medžiagos aktyumas.

**2.3 lentelė.** Apskaičiuoti hidroksiapatito savitojo paviršiaus ploto rezultatai ( $S_{BET}$ )

| BET lygties konstantos |                | $S_{BET}$ , $m^2/g$ | $C_{BET}$ | Monosluoksnio talpa $X_m$ , g | Patikimumo koeficientas $R^2$ |
|------------------------|----------------|---------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| Slope, $S = tg\alpha$  | Intercept, $I$ |                     |           |                               |                               |
| 44,67                  | 1,72           | 75,12               | 26,97     | 0,0216                        | 0,998                         |

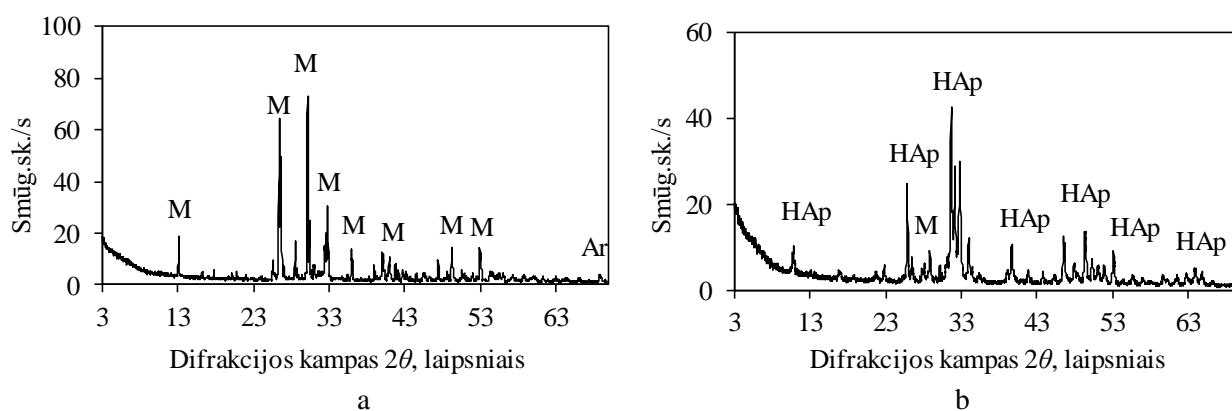
Norint apskaičiuoti HAp suminių porų tūrį, naudota Kelvino (2.12) lygtis, bei cilindrinų porų ir plyšio formų porų susidariusių tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų modeliai. Modelis laikomas tinkamu skaičiavimams kai skirtumas tarp  $S_{BET}$  ir suminio A yra mažiau nei 20 %. Atlikus skaičiavimus nustatyta, kad naudojant abejus modelius skirtumas tarp minėtų verčių yra panašus ir lygus  $\sim 20\%$  (2.4 lentelė). Todėl, galima daryti prielaidą, kad sintetiniame hidroksiapatito bandinyje yra tiek cilindrinų porų tiek porų tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų. Šie rezultatai, gerai sutampa su adsorbcijos izotermės bei histerezės kilpos klasifikacija (2.5 pav.), bei SEM ir TEM nuotraukomis (2.4 pav.).

**2.4 lentelė.** Hidroksiapatito savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės

| $S_{BET}$ , $m^2/g$ | Skaičiavimo rezultatai taikant cilindrinį porų modelį |                                  |                            | Skaičiavimo rezultatai taikant lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį |                                  |                            | Suminė porų tūris, $\Sigma V_p$ , $cm^3/g$ |
|---------------------|---|----------------------------------|----------------------------|--|----------------------------------|----------------------------|--|
|                     | $\Sigma A$ , $m^2/g$                                  | $ S_{BET} - \Sigma A $ , $m^2/g$ | $ S_{BET} - \Sigma A $ , % | $\Sigma A$ , $m^2/g$   | $ S_{BET} - \Sigma A $ , $m^2/g$ | $ S_{BET} - \Sigma A $ , % |  |
| 75.12               | 92.48   | 17.36                            | 23.11                      | 59.97  | 15.15                            | 20.17                      | 0,3418                                     |

## 2.2.2 Monetito kristalizacija hidroterminėmis sąlygomis ir apibūdinimas

Žinoma, kad junginių kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis priklauso ne tik nuo temperatūros ir trukmės, bet ir naudojamų pradinių komponentų, todėl sekančiame tyrimų etape, buvo ištirta kalcio fosfatų susidarymo galimybė mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties mišinyje ( $Ca/P = 1,67$ ). Nustatyta, kad sąveika tarp pradinių žaliavų mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties mišinyje vyksta intensyviau nei mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato mišinyje, nes kalcitas sureaguoja jau temperatūros kėlimo metu, o aragonito lieka tik pėdsakai (2.6 pav. a). Šiomis sąlygomis sintezės produktuose vyrauja vienintelis kristalinis kalcio fosfatas – monetitas (PDF Nr. 00-009-0080). Pastebėta, kad nei sintezės trukmės ilginimas iki 2-8 h, nei hidroterminio apdorojimo temperatūros didinimas iki 180 °C neturi įtakos monetito stabilumui ir aragonito pėdsakų sureagavimui (2.5 lentelė).



**2.6 pav.** Hidroterminės sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 100 °C (a) ir 200 °C (b) trukmė lygi 0 h. . Čia: M – monetitas, Ar – aragonitas, HAp – hidroksiapatitas

Nustatyta, kad monetitas tampa metastabiliu ir pradeda persikristalizuoti į hidroksiapatitą tik pakėlus hidroterminio apdorojimo temperatūrą iki 200 °C (2.6 pav. b, 2.5 lentelė). Šioje temperatūroje, nepriklausomai nuo apdorojimo trukmės, gaunamas hidroksiapatito ir monetito mišinys (2.5 lentelė).

**2.5 lentelė.** Monetito kristalizacija hidroterminės sintezės sąlygomis

| Sintezės temperatūra | Sintezės trukmė |   |   |   |
|----------------------|-----------------|---|---|---|
|                      | 0               | 2 | 4 | 8 |
| 100 °C               | M+Ar*           |   |   |   |
| 140 °C               |                 |   |   |   |
| 180 °C               |                 |   |   |   |
| 200 °C               | HAp+M           |   |   |   |

\* junginių pėdsakai

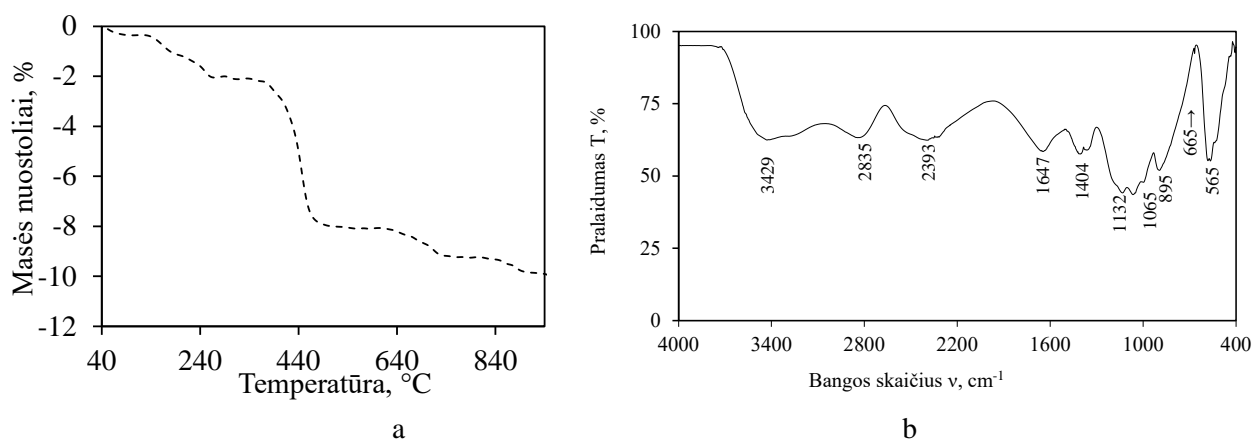
Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, kad monetitas yra stabilus plačiame temperatūros intervale (100–180 °C), o pradinės žaliavos sureaguoja jau temperatūros iki 100 °C kėlimo metu, todėl sekančiam tyrimo etapui naudotas monetitas susintetintas minėtomis sąlygomis (100 °C, 0 h).

Naudojant Sherrer lygtį (2.1) bei monetito kristalinės struktūros teorinius duomenis apskaičiuota, kad monetito vidutinis kristalitų dydis yra 205 nm, o tai yra daugiau nei 7 kartus didesnis nei sintetinio hidroskiaptito (29 nm).

Monetito TG kreivėje (2.7 pav., a) stebimas pakopinis masės mažėjimas: 1,93 % masės mažėjimas 30–300 °C temperatūros intervale būdingas adsorbuoto ir struktūrinio vandens pašalinimui iš monetito. Tuo tarpu masės sumažėjimas 400–500 °C temperatūros priskiriamas monetito skilimui:



Remiantis masės nuostoliais bei monetito skilimo lygtimi, apskaičiuota, kad tiriamajame bandinyje susidarė daugiau nei 90 % pastarojo junginio. Aukštesniame temperatūros intervale (610–750 °C) stebimas aragonito priemaišų skilimas, kuriame sintezės produktai netenka 1,13 % masės, o tai atitinka 2,5 % kalcio karbonato (2.7 pav., a).



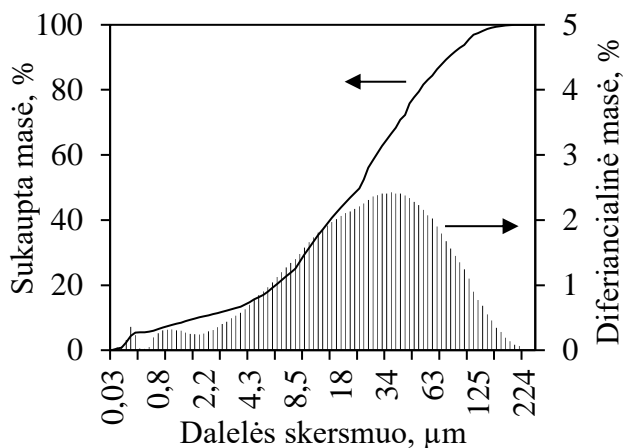
2.7 pav. Monetito termogravimetrinės analizės kreivė (a) ir FT-IR spektras (b)

Aptartus rezultatus patvirtino FT-IR duomenys: spektre identifikuotos visos absorbcinės juostos būdingos monetitui [76] (2.7 pav., b ir 2.6 lentelė). Pažymėtina, kad mažo intensyvumo absorbcijos juostos ties 1417  $\text{cm}^{-1}$  ir 1455  $\text{cm}^{-1}$ , būdingos  $\text{CO}_3^{2-}$  funkcinės grupės virpesiams, o tai patvirtina aragonito buvimą bandiniuose. Pažymėtina, kad šių juostų intensyvumas lyginant su hidroskiaptito bandiniu (2.2 pav.) yra ženkliai mažesnis.

2.6 lentelė. Monetitui būdingų adsorbicijos juostų charakteristika [76]

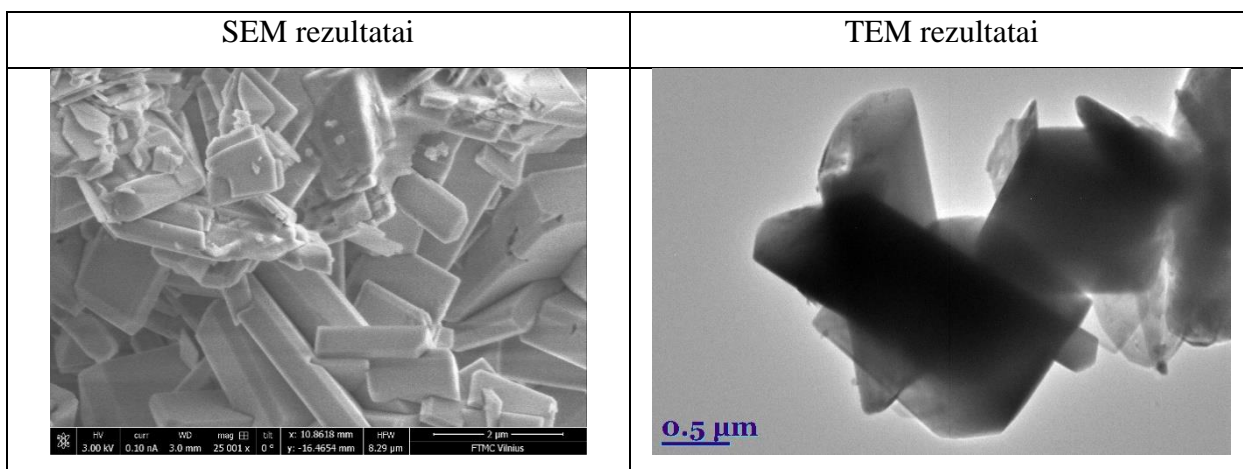
| Bangos skaičius | Funkcinė grupė                             |
|-----------------|--|
| 3418            | $\text{OH}^-$ adsorbuoto vandens virpesiai |
| 2859, 2392      | $\text{HPO}_4^{2-}$                        |
| 1620            | ( $\text{H-OH}$ ) ir $\text{HPO}_4^{2-}$   |
| 1455, 1417      | $\nu(\text{CO}_3^{2-})$                    |
| 1131, 1062      | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\nu_3$               |
| 893             | $\text{P-O(H)}$                            |
| 601, 527        | $\text{PO}_4^{3-}$ , $\nu_4$               |

Granulimetrinės analizės metu nustatyta, kad monetito dalelių skersmuo kinta nuo 1  $\mu\text{m}$  iki 224  $\mu\text{m}$ , o vyraujančių dalelių (~80 %) skersmuo yra lygus 3–80  $\mu\text{m}$  (2.8 pav.). Išmatuota paviršiaus ploto vertė yra net 2 kartus didesnė nei HAp ir lygi 4855  $\text{cm}^2/\text{g}$ .



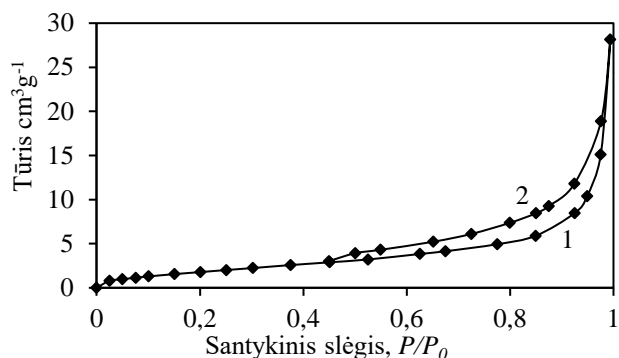
2.8 pav. Monetito dalelių dydžio pasiskirstymas pagal skersmenis

Atlikus SEM ir TEM analizes pastebėta, kad sintetinio monetito bandinyje vyrauja lygios formos plokštelės tipo monoklininės singonijos dalelės ir kristalitai (2.9 pav.). Kaip ir tikėtasi, sintetinio monetito kristalitai yra ženkliai didesni nei HAp bandinio (2.4 pav.).



2.9 pav. Sintetinio monetito SEM ir TEM nuotraukos

Adsorbcijos izotermė, kaip ir hidroksiapatito atveju (2.5 pav.), gali būti klasifikuojama kaip II ar IV tipo (2.10 pav.), kuri yra būdinga miltelinio tipo bandiniams, kuriuose yra tiek makro- tiek mezoporų. Tuo tarpu, histerezės kilpa, gali būti klasifikuojama kaip H3, o tai yra būdinga medžiagoms kurių struktūroje vyrauja plyšio formos poros tarp lygiagrečių plokštumų (2.10 pav.).



**2.10 pav.** Azoto dujų adsorbcijos (1) ir desorbcijos (2) izotermės

Apskaičiuota, kad BET koordinatėse gautos tesės reikšmingumo koeficientas  $R^2$  yra daugiau nei 0,99, o  $C_{BET}$  konstantos vertė yra lygi 17,78 (2.7 lentelė), todėl  $S_{BET}$  skaičiavimai gali būti laikomi patikimais. Nustatyta, kad sintetinio monetito savitojo paviršiaus ploto vertė yra lygi  $7,67 \text{ m}^2/\text{g}$  (2.7 lentelė), o tai yra net 10 kartų mažiau nei hidroksiapatito (2.3 lentelė).

**2.7 lentelė.** Apskaičiuoti paviršiaus ploto rezultatai ( $S_{BET}$ )

| BET lygties konstantos       |                | $S_{BET}$ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | $C_{BET}$ | Monosluoksniu talpa<br>$X_m$ , g | Patikimumo<br>koeficientas $R^2$ |
|------------------------------|----------------|--------------------------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Slope, $S = \text{tg}\alpha$ | Intercept, $I$ |                                      |           |                                  |                                  |
| 428,83                       | 25,56          | 7,67                                 | 17,78     | 0,0022                           | 0,999                            |

Nustatyta, kad cilindrinų porų modelis netinka monetito porų formai apibūdinti, nes skirtumas tarp išmatuotos ir apskaičiuotos savitojo paviršiaus ploto verčių siekia net 80 % (2.8 lentelė). Tuo tarpu skaičiavimams naudojant lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį skirtumas tarp minėtų verčių yra nežymus ( $\sim 5$ ), todėl galima teigti, kad monetite vyrauja poros susidariusios tarp lygiagrečiųjų plokštumų. Šie rezultatai, sutampa su histerezės kilpos klasifikacija (2.10 pav.), bei SEM ir TEM nuotraukomis, kur identifikuoti plokštelių formos dalelės ir kristalitiniai (2.9 pav).

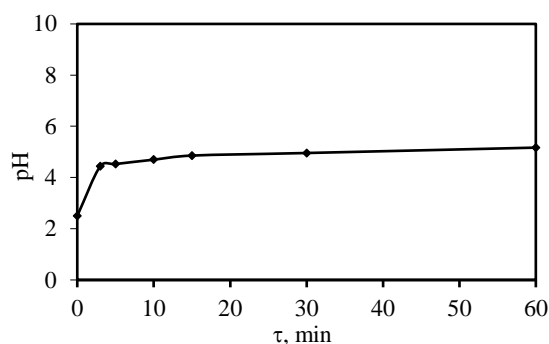
**2.8 lentelė.** Monetito savitojo paviršiaus ploto išmatuotų ir apskaičiuotų parametrų vertės

| $S_{BET}$ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | Skaičiavimo rezultatai taikant cilindrinį<br>porų modelį |   |                               | Skaičiavimo rezultatai taikant<br>lygiagrečiųjų plokštumų porų modelį |   |                               | Suminis porų<br>tūris, $\Sigma V_p$ ,<br>$\text{cm}^3/\text{g}$ |
|--------------------------------------|--|---|-------------------------------|---|---|-------------------------------|---|
|                                      | $\Sigma A$ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$                    | $ S_{BET} - \Sigma A $ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | $ S_{BET} - \Sigma A $ ,<br>% | $\Sigma A$ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$                                 | $ S_{BET} - \Sigma A $ ,<br>$\text{m}^2/\text{g}$ | $ S_{BET} - \Sigma A $ ,<br>% |   |
| 7.67                                 | 13.77  | 6.1   | 79.53                         | 7.28  | 0.39  | 5.08                          | 0,0421  |

## 2.2.3 Hidroksiapatito adsorbcijos geba sunkiųjų metalų ir fluorido jonams

### HAp adsorbcijos geba geležies jonams

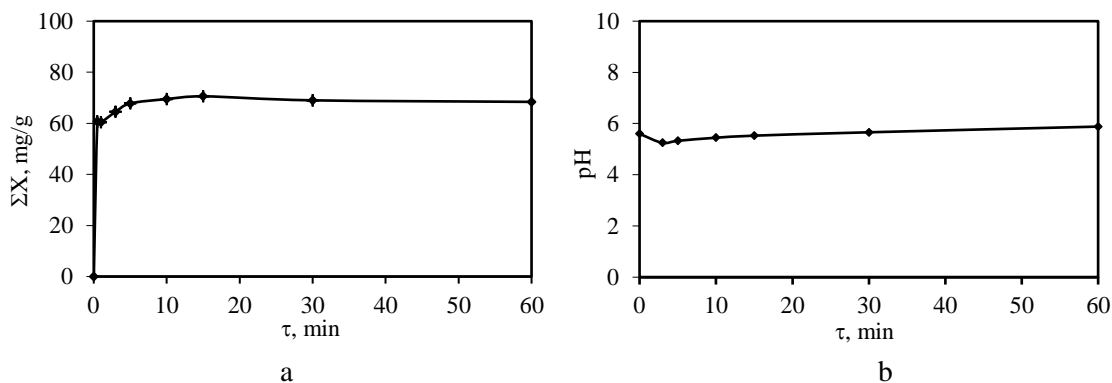
Remiantis literatūros duomenimis, hidroksiapatitas su įsiterpusias  $\text{Fe}^{3+}$  jonais, yra tinkamas naudoti kaulinių audinių priešvėžiniams preparatams ir kaip skatinamoji priemonė kaulų formavimuisi [18]. Todėl buvo ištirta sintetinio hidroksiapatito geba šiems metalo jonams. Pastebėta, kad adsorbcijos procesas vyksta itin intensyviai, nes jau per pirmąsias 30 s eksperimento 25 °C temperatūroje įsiterpusių jonų kiekis į HAp struktūrą pasiekia maksimalią 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$ /g vertę, t.y. adsorbuoja visus geležies jonus esančius skystojoje terpėje. Išmatuota, kad skystosios terpės pH vertė didėja iki 3 adsorbcijos minučių, kol pasiekia pusiausvirąją vertę ~5 (2.11 pav.). Kadangi, geležies jonų adsorbcija įvyko per 30 eksperimento sekundžių, temperatūros įtaka procesui nebuvo tirta.



2.11 pav. Skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės, kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

### HAp adsorbcijos geba cinko jonams

Sekančiame tyrimų etape, nustatyta hidroksiapatito geba  $\text{Zn}^{2+}$  jonams, kurie pasižymi antibakterinėmis ir priešgrybelinėmis savybėmis [57]. Nustatyta, kad adsorbcijos eksperimentus vykdant 25 °C temperatūros aplinkoje,  $\text{Zn}^{2+}$  jonų terpmasis į hidroksiapatitą intensyviai vyksta pirmosiomis sekundėmis, nes po 30 s įsiterpusių jonų kiekis į HAp kristalų struktūrą yra lygus 60,68 mg  $\text{Zn}^{2+}$ /g (2.12 pav., a). Tuo tarpu ilginant sąveikos trukmę iki 1 h adsorbuotų cinko jonų koncentracija neženkiai didėja kol pasiekia maksimalią vertę 68,38 mg  $\text{Zn}^{2+}$ /g. Nustatyta, kad proceso metu skystosios terpės pH vertės svyruoja apie 5,3 (2.12 pav., b).



2.12 pav. Adsorbuotų  $\text{Zn}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C



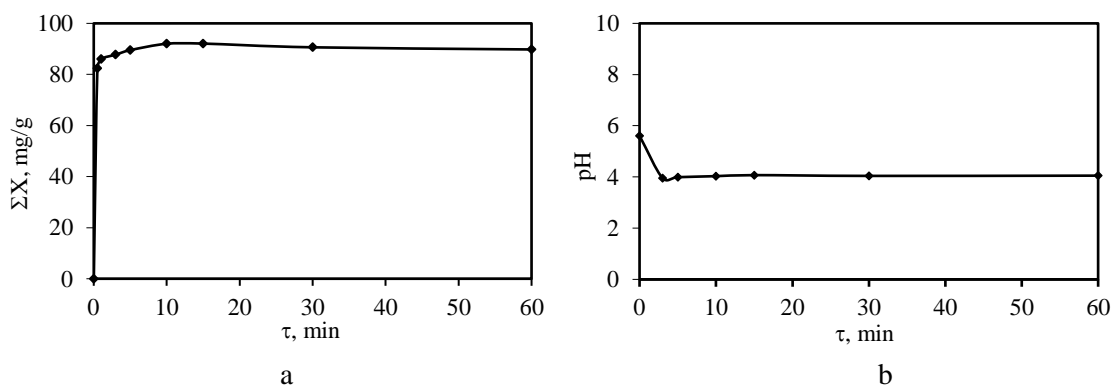
Norint įvertinti gautų eksperimentinių rezultatų patikimumą ir nustatyti paklaidas, buvo panaudotas matematinų duomenų apdorojimas, taikant 2.10–2.15 lygtis, o rezultatai pateikti 2.9 lentelėje. Naudojant 2.10 lygtį buvo apskaičiuota vidutinė vertė, kuri laikoma labiausiai tikėtina matuojamo dydžio reikšme. Taip pat apskaičiuotas gautos vertės vidutinis kvadratinis nuokrypis nuo vidutinės labiausiai tikėtinos vertės, t.y. vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija  $S_a^2$  naudojant 2.11 lygtį. Matavimų atsitiktinė paklaida  $\omega_a$  ir tiriamo parametro nustatymo tikslumas  $\epsilon_a$  apskaičiuoti naudojant atitinkamai 2.12 ir 2.13 lygtis. Turint  $x_{vid}$  ir  $\epsilon_a$  reikšmes apskaičiuojamos patikimo intervalo žemutinė ir viršutinė ribos (2.14 ir 2.15 lygtys).

Remiantis gautais skaičiavimų rezultatai galima teigti, kad gauti eksperimentiniai duomenys yra patikimi, nes visų matavimų atsitiktinė paklaida neviršija 2 % (2.9 lentelė). Analogiški skaičiavimai atlikti sekančiuose poskyriuose gautiems eksperimentiniams duomenis, bei pateikti prieduose.

**2.9 lentelė.** Rezultatai gauti matematinio duomenų apdorojimo metu

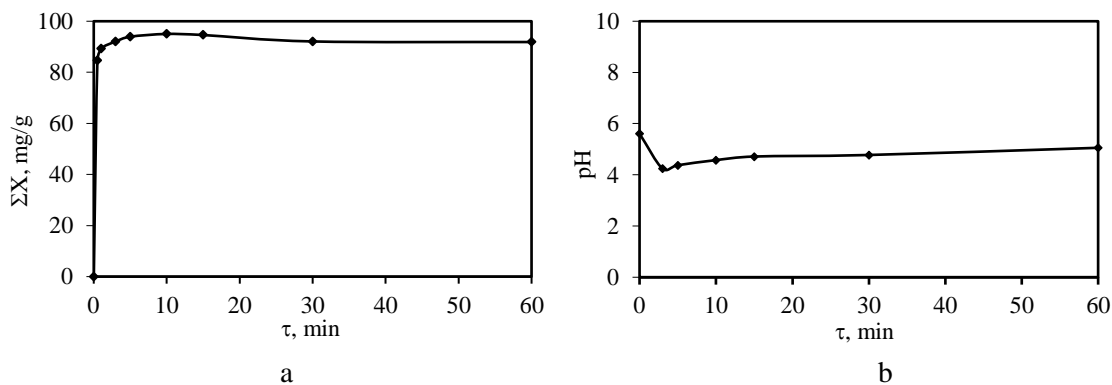
| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, $S_a^2$ | Matavimų atsitiktinė paklaida, $\omega_a$ % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, $\epsilon_a$ | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 3,881                   | 3,983 | 3,933 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 3,881                   | 3,983 | 3,933 | 3,933          | 0,0026  | 1,297                                       | 0,0732  | 3,859         | 4,006            |
| 1                       | 3,99                    | 3,924 | 3,952 | 3,392          | 0,001097  | 0,838                                       | 0,0475  | 3,978         | 3,955            |
| 3                       | 3,603                   | 3,615 | 3,648 | 3,622          | 0,000543  | 0,644                                       | 0,0334  | 3,588         | 3,655            |
| 5                       | 3,316                   | 3,359 | 3,322 | 3,333          | 0,000542  | 0,699                                       | 0,0334  | 3,365         | 3,298            |
| 10                      | 3,172                   | 3,176 | 3,192 | 3,18           | 0,0001  | 0,333                                       | 0,0152  | 3,165         | 3,195            |
| 15                      | 3,13                    | 3,14  | 3,139 | 3,136          | $3,03 \cdot 10^{-5}$                                  | 0,175                                       | 0,0079  | 3,128         | 3,144            |
| 30                      | 3,34                    | 3,337 | 3,306 | 3,327          | 0,000354  | 0,565                                       | 0,0270  | 3,300         | 3,355            |
| 60                      | 3,45                    | 3,499 | 3,49  | 3,479          | 0,00068   | 0,745                                       | 0,0374  | 3,440         | 3,510            |

Nustatyta, kad temperatūros didinimas iki 45 °C turi teigiamos įtakos  $Zn^{2+}$  jonų adsorbcijai, nes bendras adsorbuotų jonų kiekis padidėja nuo 68,38 mg  $Zn^{2+}$ /g (2.12 pav., a) iki 89,77  $Zn^{2+}$ /g (2.13 pav., a). Pažymėtina, kad adsorbcijos kinetinės kreivės profilis išlieka tapatus, t.y. didžioji dalis cinko jonų adsorbuojama per pirmąsias 30 s (82,44 mg  $Zn^{2+}$ /g), o vėliau neženkiai didėja iki maksimalios vertės. Nustatyta, kad šiomis adsorbcijos sąlygomis, skystosios terpės pH vertės svyruoja apie ~4,5 (2.13 pav., b).



**2.13 pav.** Adsorbuotų  $Zn^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C

Tolimesnis temperatūros didinimas iki 65 °C skatina cinko jonų adsorbciją hidroksiapatitu. Nustatyta, kad po 30 s adsorbuojami 84,62 mg Zn<sup>2+</sup>/g cinko jonų, o tęsiant procesą iki 1 h šių jonų koncentracija tirpale nuosekliai mažėja (2.14 pav., a). Išmatuota, kad proceso įsiterpusių cinko jonų koncentracija į hidroksiaptitą yra lygi 91,86 mg Zn<sup>2+</sup>/g. Pažymėtina, kad proceso pradžioje skystosios terpės pH vertės sumažėja nuo 5,6 iki 4,24, o ilginant eksperimento trukmę neženkliai didėja iki 5,05 (2.14 pav., b).

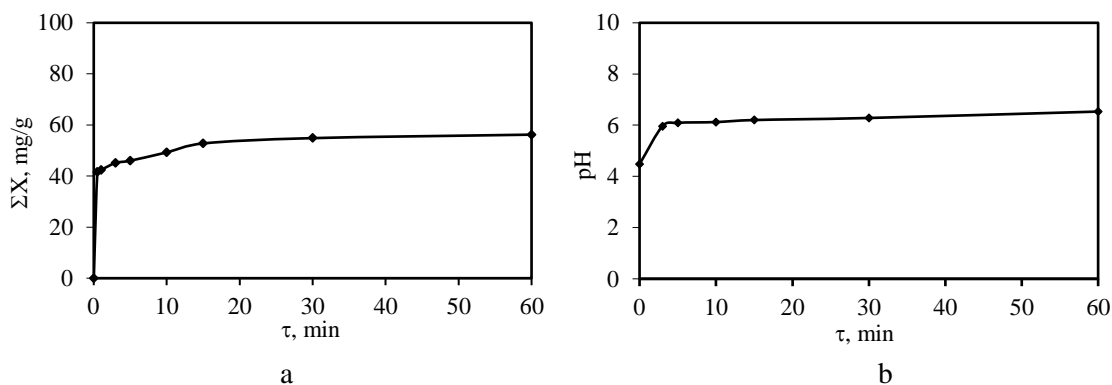


**2.14 pav.** Adsorbuotų Zn<sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C

Apibendrinant gautus duomenis galima teigti, kad temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos cinko jonų terpimuisi į hidroksiaptito struktūrą. Adsorbcijos eksperimentai aukštesnėje temperatūroje (85 °C) neatlikti, nes vyksta intensyvus skystosios terpės garavimas, bei galimi struktūriniai pokyčiai.

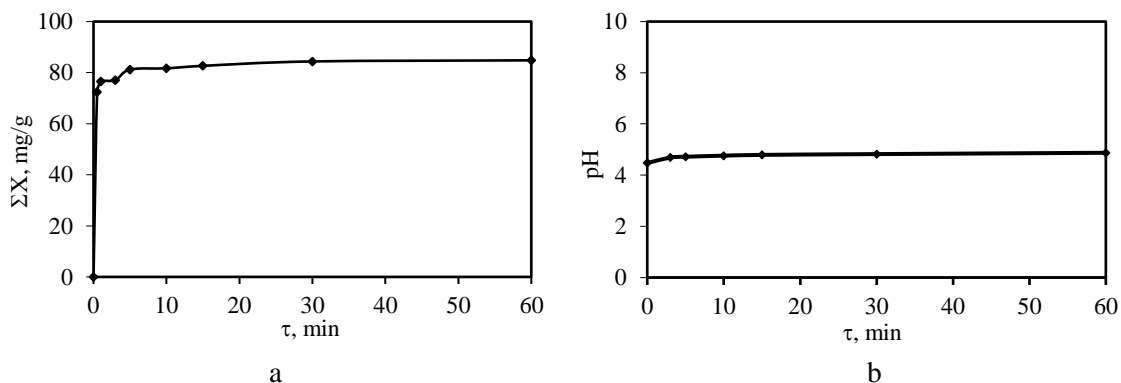
### HAp adsorbcijos geba kobalto jonams

Remiantis literatūra, buvo nustatyta, jog Co<sup>2+</sup> jonai, įterpti į hidroksiapatito medžiagą gali pagerinti HAp savybę skatinti formuotis naujas kraujagysles. Atlikus adsorbcijos eksperimentus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tirpale 25 °C temperatūroje, pastebėta, kad kaip ir cinko nitrato tirpale adsorbcijos procesas vyksta intensyviausiai pirmąją reakcijos minutę. Kobalto jonų adsorbcijos metu po 30 s eksperimento į adsorbento kristalų struktūrą įsiterpia 41,69 mg Co<sup>2+</sup>/g (2.15 pav., a). Adsorbcijos pusiausvyra pasiekama po 30 adsorbcijos minučių, kai adsorbuojami 56,24 mg Co<sup>2+</sup>/g. Nustatyta, kad adsorbcijos pradžioje skystosios terpės pH vertės padidėja nuo 4,48 iki 5,96, o ilginant trukmę iki 1 h neženkliai didėja (2.15 pav., b).



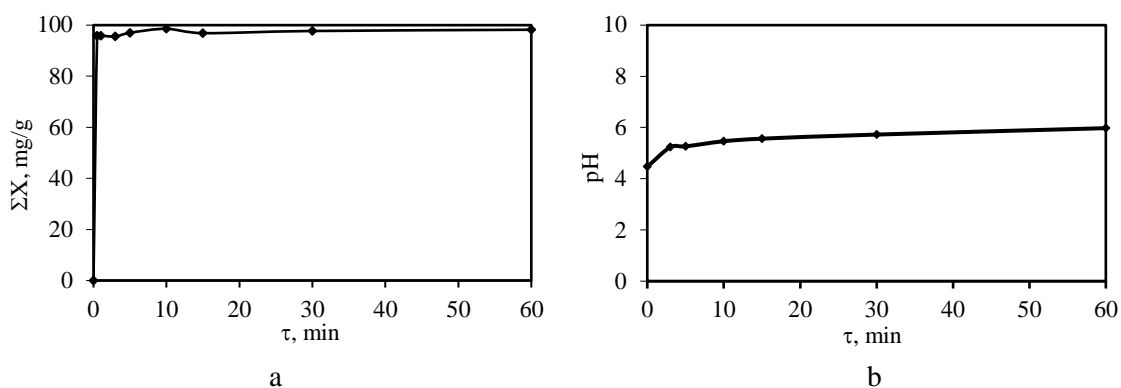
**2.15 pav.** Adsorbuotų Co<sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

Padidinus temperatūrą iki 45 °C įsiterpusių jonų kiekis į HAp struktūrą po 30 s yra lygus 72,4 mg Co<sup>2+</sup>/g (2.16 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę kobalto jonų kiekis tirpale mažėja, bei po 30 min pasiekia maksimalią 84,76 Co<sup>2+</sup>/g vertę. Skystosios terpės pH vertė padidėja tik iki 4,7 ir po 3 min pasiekiamas pusiausvyra (2.16 pav., b).



**2.16 pav.** Adsorbuotų Co<sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C

Adsorbcijos 65 °C temperatūroje metu, adsorbuotų kobalto jonų kiekis didėja nuo 95 % (po 30 s) iki 98 % (98,14 Co<sup>2+</sup>/g, eksperimento pabaigoje) (2.17 pav., a). Kaip ir adsorbcijos 45 °C temperatūroje metu, eksperimento pradžioje skystosios terpės pH vertė padidėja iki 5,24 o ilginant adsorbcijos trukmę pH vertė pakinta nežymiai iki 5,98 (2.17 pav., b).



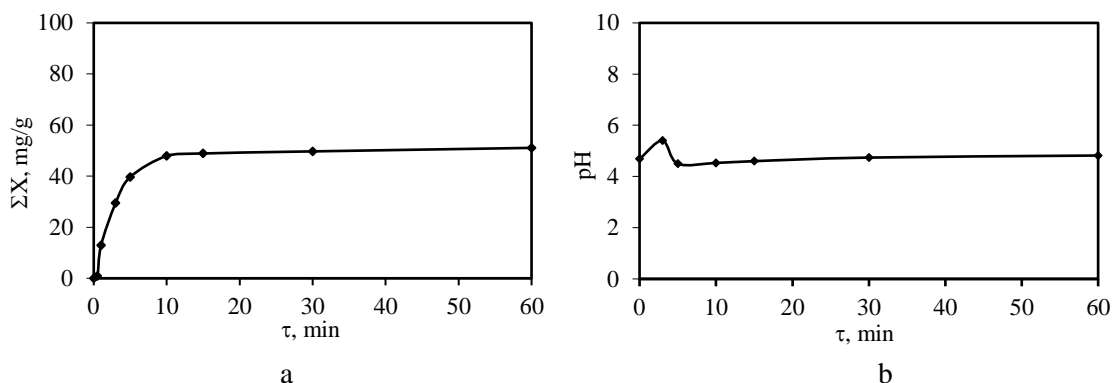
**2.17 pav.** Adsorbuotų Co<sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C

### HAp adsorbcijos geba vario jonams

Vario jonai ne tik pagerina daugelį hidroksiapatito fizikinių ir cheminių savybių (tirpumą, kristališkumą, morfologiją, elektrinės, optinės ir dielektrinės savybės, ir kt), bet ir gali užkirsti kelią mikrobu adhezijai ir augimui, o tai lemia sumažėjusią bakterijų infekcijų riziką [18].

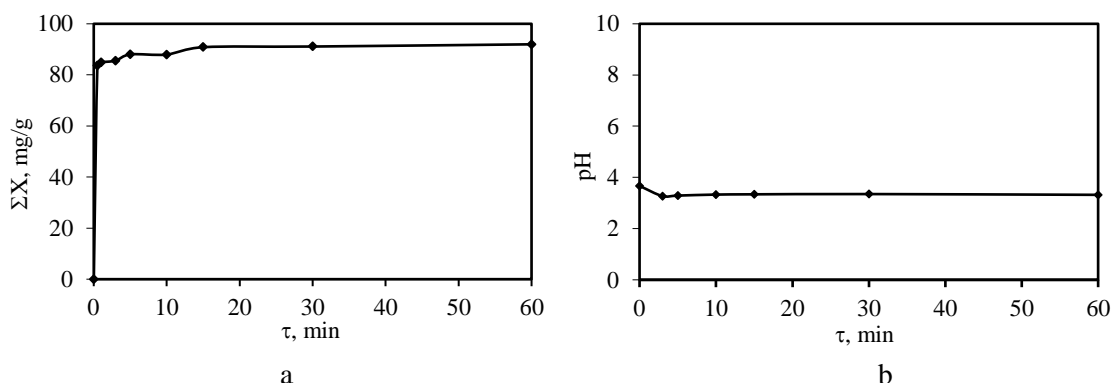
Nustatyta, kad vario jonų terpmasis į hidroksiapatitą 25 °C temperatūroje vyksta sunkiai, nes po 30 adsorbcijos sekundžių įsiterpusių Cu<sup>2+</sup> jonų koncentracija neviršija 1 mg Cu<sup>2+</sup>/g (2.18 pav., a). Ilginant adsorbijos trukmę iki 10 min adsorbuotų jonų kiekis didėja iki 47,92 mg Cu<sup>2+</sup>/g. Tolimesnis eksperimento trukmės ilginimas neturi ženklios įtakos vario jonų adsorbcijai, nes po 60 min adsorbuotų jonų kiekis lygus 51,08 mg Cu<sup>2+</sup>/g (2.18 pav., a). Skystosios terpės pH verčių

priklausomybės nuo trukmės kreivėje stebimas pH vertės padidėjimas iki 5,4 (3 min), kuri po 5 adsorbcijos minučių sumažėja iki 4,5 (2.18 pav., b).



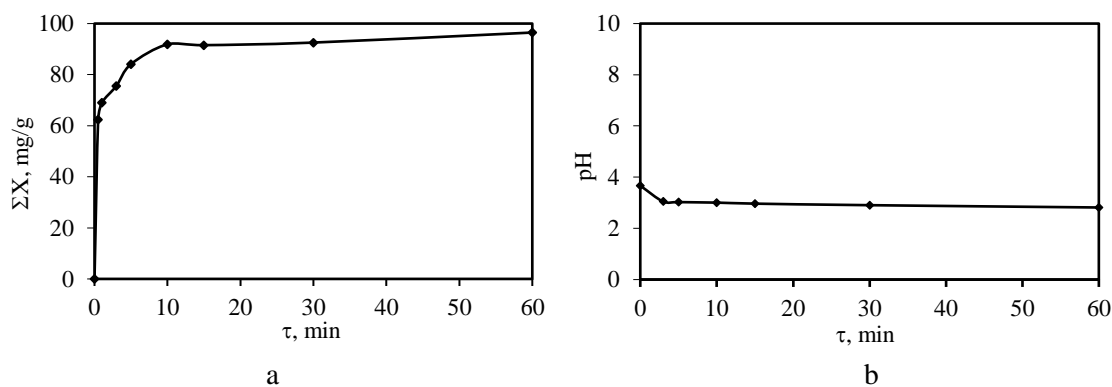
**2.18 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

Kaip ir tikėtasi temperatūros didinimas iki 45 °C turi teigiamos įtakos  $\text{Cu}^{2+}$  jonų adsorbcijai, nes didžioji dalis šių jonų iš tirpalo adsorbuojami per 30 s (83,7 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$ ) (2.19 pav., a). Tęsiant procesą šių jonų koncentracija tirpale mažėja, o proceso pusiausvyra, pasiekama po 15 min, kai įsiterpusių vario jonų koncentracija lygi 91,97 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$ . Išmatuota, kad eksperimento metu skystosios terpės pH vertės yra labai rūgštinės, t.y. ~3,3 (2.19 pav., b).



**2.19 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C

Netikėti rezultatai gauti po adsorbcijos 65 °C temperatūros, nes proceso pradžioje vario jonų terpmasis į hidroksiapatitą yra lėtesnis lyginant su rezultatais gautais 45 °C temperatūroje (2.20 pav., a ir 2.19 pav., a). Išmatuota, kad eksperimento pabaigoje adsorbuotų jonų kiekis yra neženkiai didesnis ir lygus 96,38 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$  (2.20 pav., a). Šiomis eksperimento sąlygomis skystosios terpės pH vertės svyruoja apie 3 (2.20 pav., b).



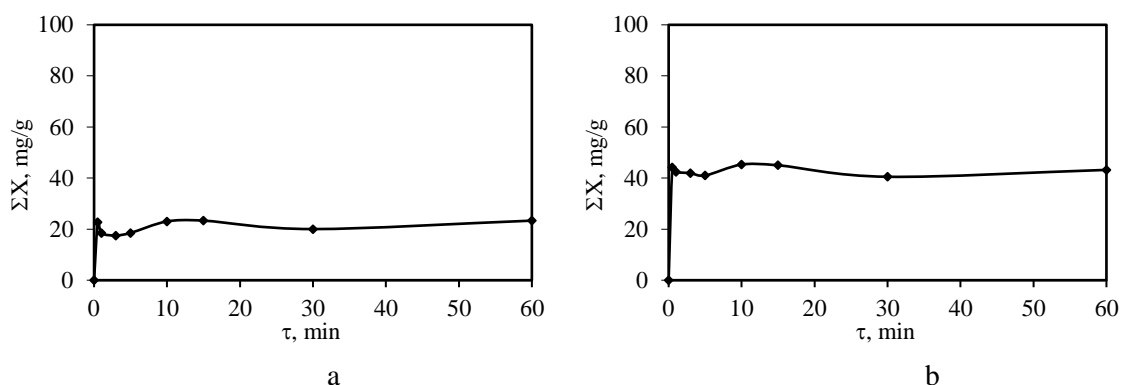
**2.20 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$

### HAp adsorbcijos geba fluoro jonams

Fluoro nauda žmogaus organizmui yra moksliskai pripažinta, nes pakankamas fluoro kiekis žmogaus organizme sukuria apsauginę terpę dantų ėduonies prevencijai, taip pat skatina normalų žmogaus kaulų vystymąsi [59]. Todėl vykdomi įvairūs moksliniai tyrimai pakaitų reakcijose siekiant jį pritaikyti biomedicinoje, odontologijoje ir kitose srityse.

Siekiant nustatyti fluoro jonų adsorbcijos galimybę hidroksiaptitu, atlikti adsorbcijos eksperimentai skirtingose temperatūrose, bei naudojant skirtingas fluoro komponentą turinčias žaliavas: amonio fluoridą ir amonio fosfatą. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo naudojamo tirpalo hidroksiapatitas neadsorbuoja fluorida jonų  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Išmatuota, kad abejuose tirpaluose pH vertės yra panašios ir eksperimento metu svyruoja apie 6,7.

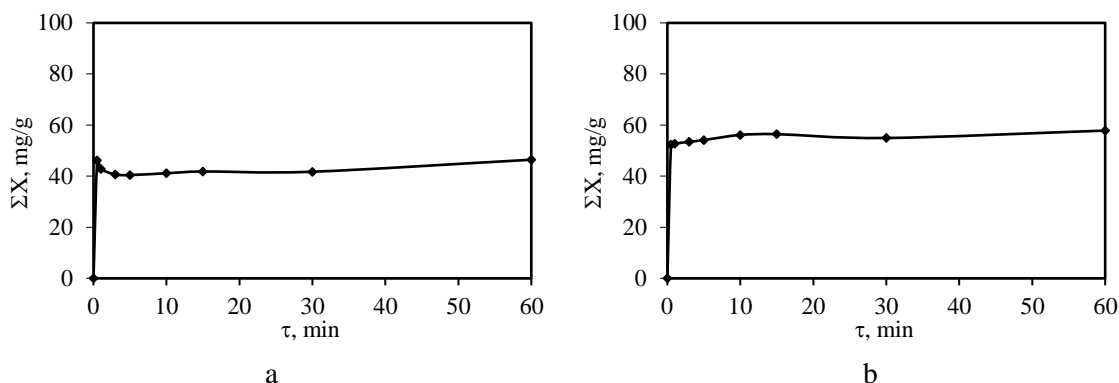
Fluorida jonų adsorbcija iš skystosios terpės prasideda tik  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (2.21 pav.). Išmatuota, kad amonio fluorida tirpale adsorbcijos procesas vyksta intensyviau nei natrio fluorida tirpale, nes įsiterpusių fluorida jonų į hidroksiapatitą koncentracija ( $\sim 44\text{ mg F}^{-}/\text{g}$ ) yra du kartus didesnė lyginant su koncentracija gauta NaF tirpale ( $22,7\text{ mg F}^{-}/\text{g}$ ) (2.21 pav.). Išmatuota, kad visomis eksperimentinėmis sąlygomis skystosios terpės pH vertės svyruoja apie 6,6.



**2.21 pav.** Adsorbuotų  $\text{F}^{-}$  jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir  $\text{NH}_4\text{F}$  (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Padidinus adsorbcijos temperatūrą  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (iki  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) abejuose tirpaluose padidėja  $\sim 20\text{ mg F}^{-}/\text{g}$  adsorbuotų fluorida jonų kiekis (2.22 pav.). Išmatuota, kad natrio fluorida tirpale adsorbuotų fluorida

jonų koncentracija yra lygi  $\sim 46 \text{ mg F}^-/\text{g}$  (2.26 pav., a), o štai amonio fluorida tirpale –  $57,8 \text{ mg F}^-/\text{g}$  (2.22 pav., b).



**2.22 pav.** Adsorbuotų  $\text{F}^-$  jonų kininės kreivės  $\text{NaF}$  (a) ir  $\text{NH}_4\text{F}$  (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra  $65 \text{ }^\circ\text{C}$

Apibendrinant rezultatus galima teigti, kad HAp geriausia adsorbcijos geba pasižymi geležies jonams, nes jau  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje adsorbuoja visus geležies jonus esančius skystoje terpėje ( $100 \text{ mg Fe}^{3+}/\text{g}$ ) (2.10 lentelė). Nustatyta, kad vario, kobalto ir cinko jonų adsorbcija HAp priklauso nuo eksperimento temperatūros. Išmatuota, kad  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje hidroksiapatitas adsorbuoja daugiau nei 90 % metalų jonų esančių skystojoje terpėje. Nustatyta, kad  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje hidroksiapatitas neadsorbuoja  $\text{F}^-$  jonų, o  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje adsorbuojama tik pusė fluorida jonų esančių skystojoje terpėje.

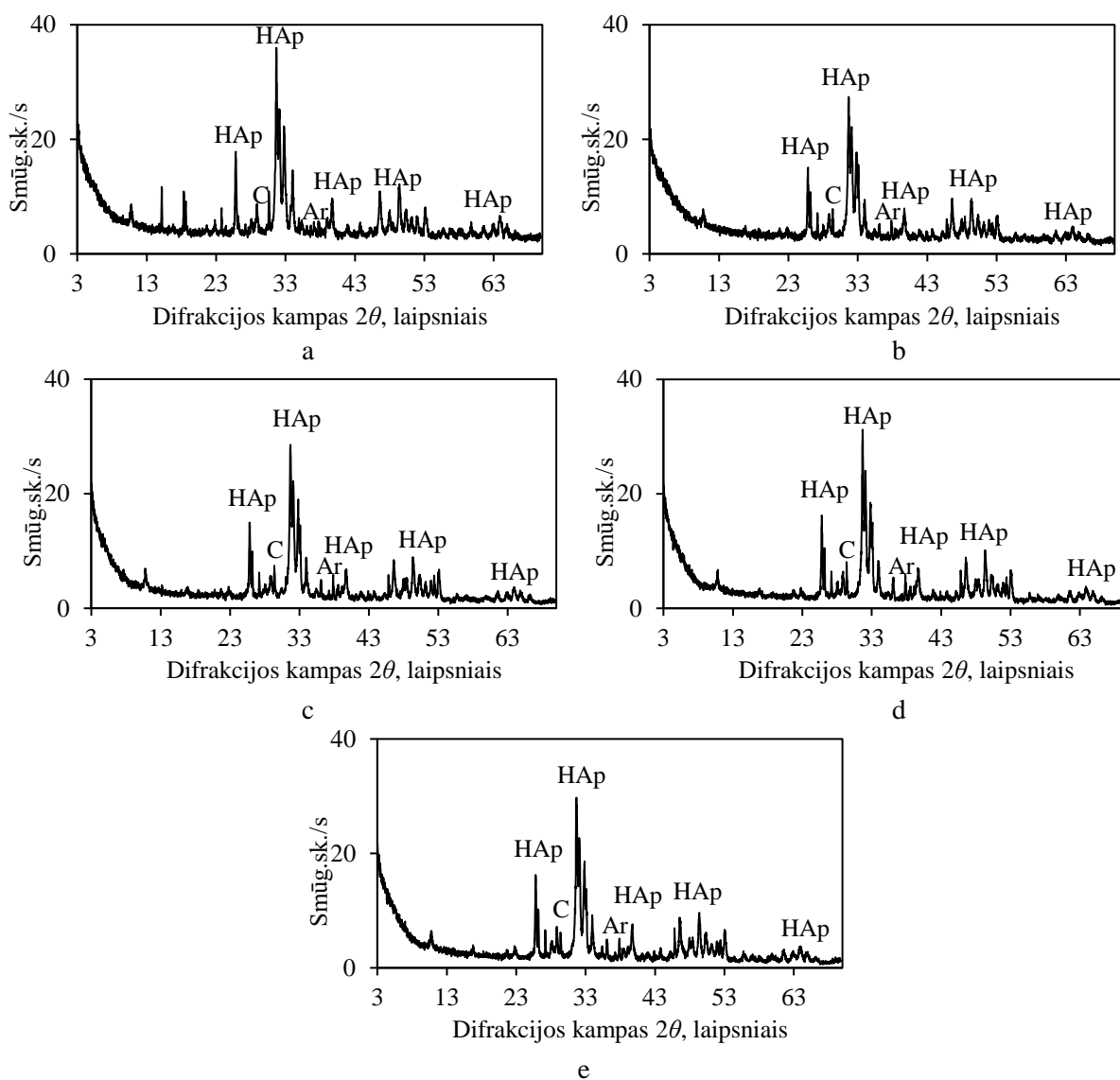
**2.10 lentelė.** Hidroksiapatito adsorbcijos geba skirtingomis sąlygomis

| Adsorbcijai naudojamos medžiagos tirpalas | Adsorbcijos temperatūra, $^\circ\text{C}$    |       |       |
|---|--|-------|-------|
|   | 25   | 45    | 65    |
|   | Įsiterpusių jonų vertės po 1h, $\text{mg/g}$ |       |       |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                | 51,08  | 91,97 | 96,38 |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$                | 56,24  | 84,76 | 98,14 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$                | 68,38  | 89,77 | 91,86 |
| $\text{NaF}$                              | 0  | 22,7  | 46    |
| $\text{NH}_4\text{F}$                     | 0  | 44    | 57,8  |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                | 100  |       |       |

## 2.2.4 Hidroksiapatito stabilumas adsorbcijos metu

Vienas svarbiausių parametru keliamų adsorbentams yra jų adsorbcijos geba, tačiau yra svarbu nustatyti ir adsorbentų stabilumą adsorbcijos metu, nes susirus jų struktūrai, sumažėja jų tolimesnio panaudojimo galimybė. Norint nustatyti hidroksiapatito stabilumą adsorbcijos metu, gauti produktai po 60 min adsorbcijos buvo išdžiovinti bei apibūdinti RSDA, DSK, VTA ir FT-IR metodais. Bandinių su fluorido jonais terminiam stabilumui nustatyti atlikta DSK analizė iki 300 °C temperatūros presuotuose tigluose, nes aukštoje temperatūroje gali vykti fluoro pašalinimas iš bandinių.

Remiantis RSDA rezultatais nustatyta, kad adsorbcijos eksperimentai neturi įtakos bandinių mineralinei sudėčiai, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis identifikuotas tik hidroksiapatitas (2.23 pav.). Galima teigti, kad adsorbcijos metu metalų jonai yra adsorbuojami hidroksiapatitu, nes nesusidaro nauji junginiai. Pažymėtina, kad po adsorbcijos vario nitrato tirpale RSDA kreivėje identifikuotos dvi difrakcinės smailės ( $d = 0,589$  ir  $0,478$  nm), kurių nepavyko identifikuoti naudojant PDF-4 duomenų bazę.



**2.23 pav.** Hidroksiapatito gauto po adsorbcijos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (a),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (b),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (c),  $\text{NaF}$  (d) ir  $\text{NH}_4\text{F}$  (e) tirpaluose 65 °C temperatūroje RSDA kreivės. Čia: C – kalcitas, Ar – aragonitas, HAp – hidroksiapatitas

Nors adsorbicijai naudoti tirpalai ir adsorbicijos temperatūra neturi įtakos mineralinei sudėčiai, tačiau turi ženkliai įtaką hidroksiapatitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumams (2.11 lentelė). Išmatuota, kad cinko ir kobalto nitratų bei fluoridų tirpaluose difrakcinių maksimumų intensyvumai būdingi minėtam junginiui mažėja didinant adsorbicijos temperatūrą (2.11 lentelė). Didžiausias pokytis stebimas nitratų tirpaluose, t.y. smalių intensyvumas sumažėja ~25 %. Skirtingi rezultatai gauti adsorbiciją vykdant vario nitrato tirpale, nes eksperimento 25 °C temperatūroje metu intensyvumas sumažėjo nuo 1197 smūg. sk. iki 1020 smūg. sk., o didinant temperatūrą intensyvumas padidėjo iki 1211 smūg. sk. Toks pokytis gali būti susijęs su kalcio jonų desorbicija iš HAp struktūros ir vėlesne vario jonų adsorbicija.

**2.11 lentelė.** Hidroksiapatitui būdingo difrakcinio maksimumo  $d = 0,282$  nm intensyvumo pokytis

| Adsorbicijai naudojamos medžiagos tirpalas | Temperatūra, °C        |      |      |
|--|------------------------|------|------|
|  | 25                     | 45   | 65   |
|  | Intensyvumas smūg. sk. |      |      |
| HAp  | 1197                   |      |      |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          | 1020                   | 1120 | 1211 |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          | 992                    | 985  | 911  |
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          | 1047                   | 981  | 920  |
| NaF  | 1139                   | 1093 | 1090 |
| NH <sub>4</sub> F                          | 1131                   | 1036 | 1027 |

RSDA rezultatus patvirtino Furje transformacijos infraraudonosios srities molekulinės absorbcinės analizės duomenys (2.12 lentelė). FT-IR spektruose identifikuotos susidariusių junginių plačios absorbcijos juostos 3572–2504 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, kurios būdingos struktūrinių OH<sup>-</sup> grupių ir absorbuoto vandens virpesiams. Nustatyta, kad šios juostos būdingos visiems bandiniams, išskyrus bandinius su įsiterpusiais Fe<sup>3+</sup> jonais (2.12 lentelė). Pažymėtina, kad bandiniuose su įsiterpusiais Fe<sup>3+</sup> jonais stebima nauja 1634 cm<sup>-1</sup>, kuri būdinga H-O-H svyravimams. Tikėtina, kad adsorbicijos metu įsiterpę geležies jonai keičia adsorbicinio ir struktūrinio vandens kiekį bandiniuose. Adsorbicijos juostos 1047–470 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, kurios priklauso [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> grupei taip pat lieka nepakitusios visais atvejais. Pastebėta, kad F<sup>-</sup> jonų adsorbicijos metu padidėja adsorbicijos juostų būdingų CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupės virpesiams intensyvumai, o tai rodo, kad lyginant su kitais tirpalais, čia didesnė dalis OH<sup>-</sup> anijonų yra pakeisti CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anijonų.

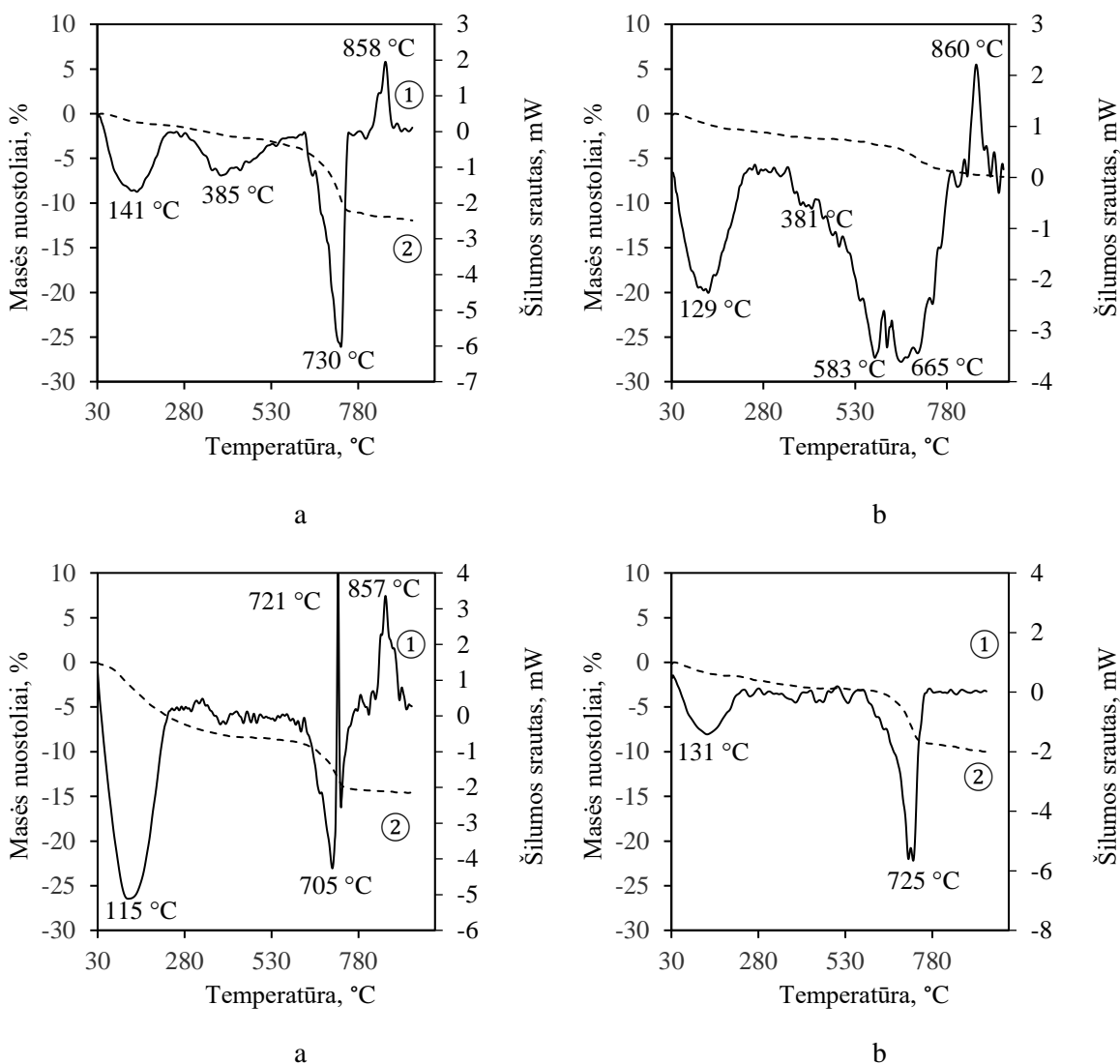
**2.12 lentelė.** Hidroksiapatitui, gautam po adsorbicijos skirtingomis sąlygomis, būdingos adsorbicijos juostos

| Temperatūra, °C  | Banga |      |      |      |      |      |     |     |     |
|--|-------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
|  | 3572  | 3418 | 2504 | 1634 | 1455 | 1047 | 875 | 601 | 470 |
| HAp  |       |      |      |      |      |      |     |     |     |
|  | +     | +    | +    | -    | +    | +    | +   | +   | +   |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , NaF, NH <sub>4</sub> F |       |      |      |      |      |      |     |     |     |
| 25   | +     | +    | +    | -    | +    | +    | +   | +   | +   |
| 45   | +     | +    | +    | -    | +    | +    | +   | +   | +   |
| 65   | +     | +    | +    | -    | +    | +    | +   | +   | +   |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |       |      |      |      |      |      |     |     |     |
| 25   | -     | +    | -    | +    | +    | +    | +   | +   | +   |

Nustatyta, kad visiems tiriamiesiems bandiniams būdingas endoterminis efektas 50–250 °C temperatūros intervale, kuris susijęs su adsorbicinio vandens pasišalinimui (2.24 pav.) Apskaičiuota,



kad bandiniuose su įsiterpusias  $\text{Fe}^{3+}$  jonais šio efektu metu prarandama daugiau masės (6,3%) lyginant su kitų bandinių TGA kreivėmis (~2 %). Antrasis endoterminis efektas (250–550 °C) gali būti priskirtas dalinei HAp dehidratacijai arba adsorbuotos nitrato grupės pašalinimui. Šis efektas stebimas tik bandiniuose su įsiterpusias kobalto ir vario jonais (2.24 pav.). Trečiasis endoterminis efektas (600–750 °C) būdingas  $\text{CO}_3^{2-}$  pašalinimui iš bandinių struktūros. Šios proceso metu bandiniai netenka apie 4–6 % masės. Remiantis moksline literatūra [19], egzoterminis efektas 800–900 °C temperatūros intervale yra susijęs su metalų oksidų ir jonų reoksidacijos procesu.

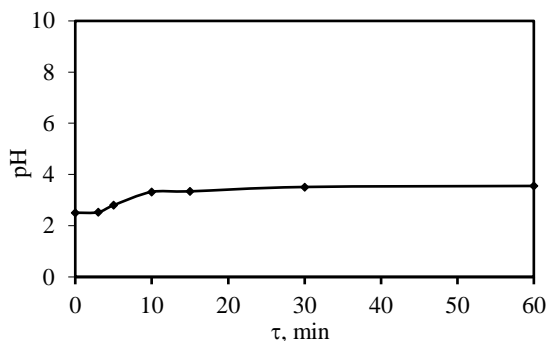


**2.24 pav.** Hidroksiapatito su įsiterpusias  $\text{Co}^{2+}$  (a),  $\text{Cu}^{2+}$  (b),  $\text{Fe}^{3+}$  (c) ir  $\text{Zn}^{2+}$  (d) jonais VTA kreivės (1 kr. –DSK; 2 kr. – TGA)

## 2.2.5 Monetito adsorbcijos geba sunkiųjų metalų ir fluorido jonams

### Monetito adsorbcijos geba geležies jonams

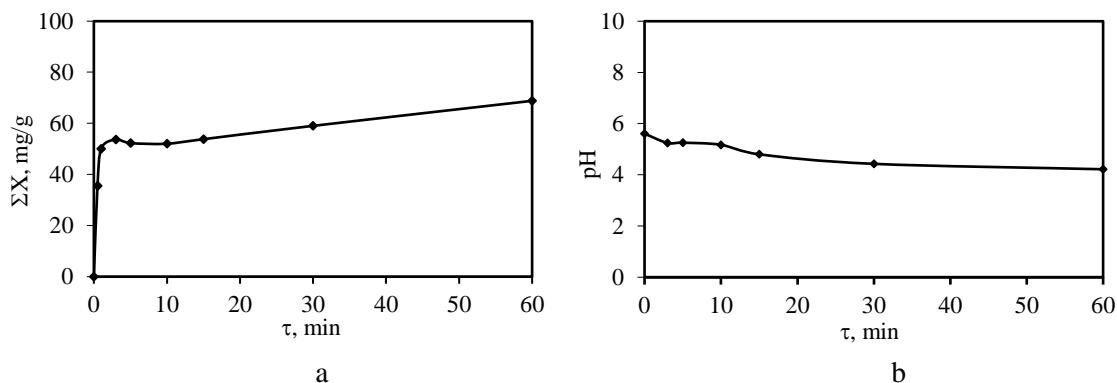
Nustatyta, kad monetitas, jau per pirmąsias 30 s eksperimento 25 °C temperatūroje adsorbuoja net 94,62 mg Fe<sup>3+</sup>/g, o po 1 min pasiekia maksimalią 100 mg Fe<sup>3+</sup>/g vertę, t.y. adsorbuoja visus geležies jonus esančius skystojoje terpėje. Pažymėtina, kad panašūs rezultatai gauti ir geležies jonų adsorbcijos hidroksiaptitu metu. Išmatuota, kad skystosios terpės pH vertė didėja iki 10 adsorbcijos minutės, kol pasiekia pusiausvirąją vertę ~3,5 (2.25 pav.).



2.25 pav. Skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės, kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

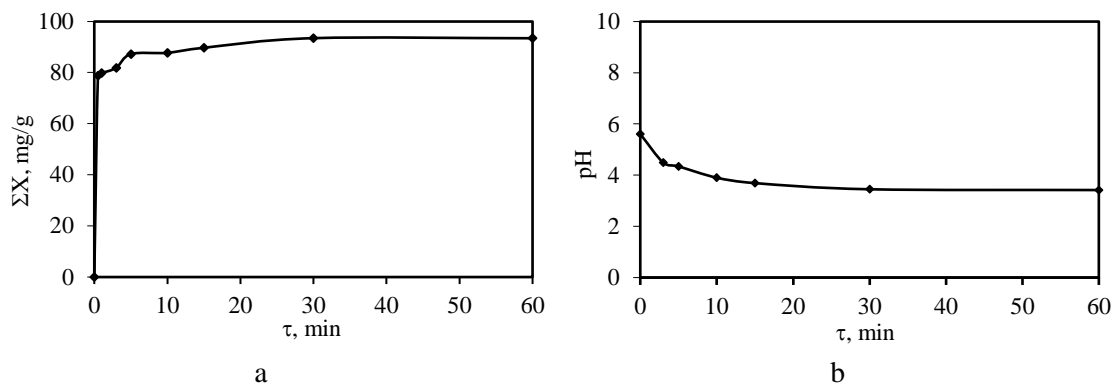
### Monetito adsorbcijos geba cinko jonams

Nustatyta, kad po 30 adsorbcijos 25 °C temperatūroje sekundžių, adsorbuotų Zn<sup>2+</sup> jonų kiekis į monetito struktūrą yra lygus 35,55 mg Zn<sup>2+</sup> / g (2.26 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę iki 1 h adsorbuotų cinko jonų koncentracija didėja ir po 1 adsorbcijos valandos yra lygi 68,78 mg Zn<sup>2+</sup>/g (2.26 pav., a). Nustatyta, kad ilginant adsorbcijos trukmę skystosios terpės pH vertės mažėja nuo 5,6 iki 4,22 (2.26 pav., b).



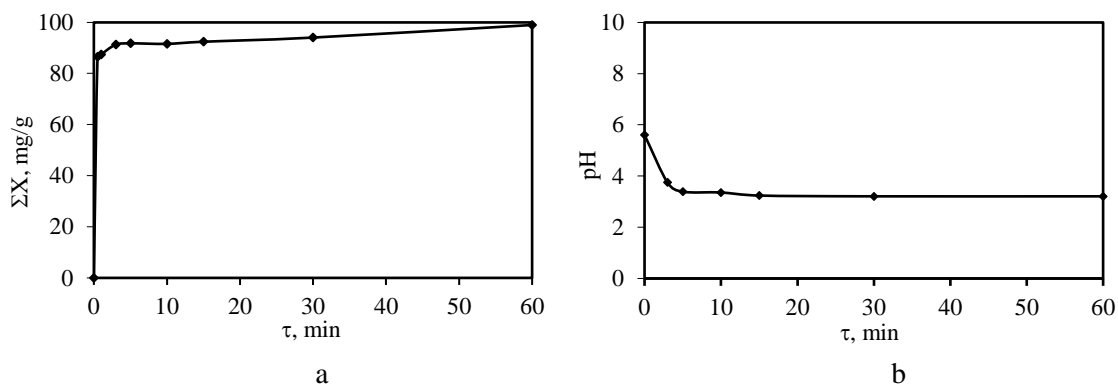
2.26 pav. Adsorbuotų Zn<sup>2+</sup> jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

Nustatyta, kad temperatūros didinimas iki 45 °C turi teigiamos įtakos ne tik hidroksiapatito adsorbcijos procesui, bet ir monetito. Išmatuota, kad proceso pradžioje (30 s) 1 gramas monetito adsorbuoja 78,87 mg cinko jonų (2.27 pav., a). Ilginant adsorbcijos trukmę iki 1 h adsorbuotų jonų koncentracija padidėja iki 93,4 mg Zn<sup>2+</sup>/g, o tai yra apie 1,4 karto daugiau nei 25 °C temperatūroje. Nustatyta, kad kaip ir prieš tai aptartu atveju skystosios terpės pH mažėja iki 3,42 (2.27 pav., b).



**2.27 pav.** Adsorbuotų  $Zn^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

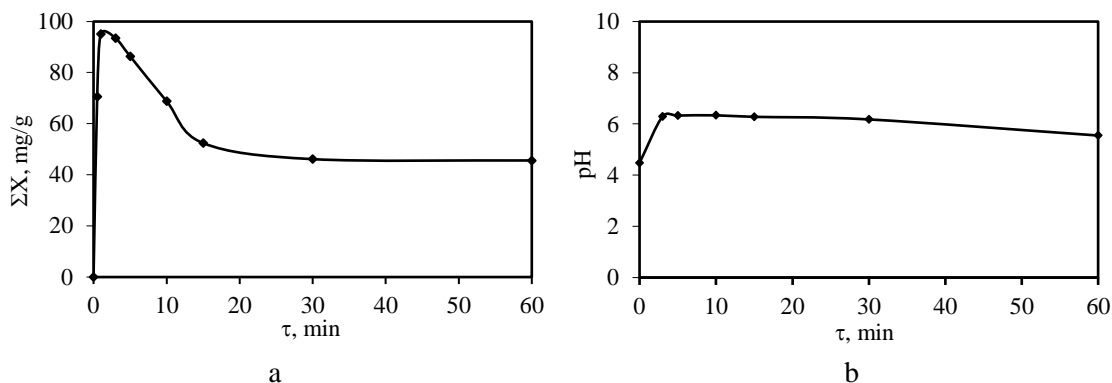
Tolimesnis temperatūros didinimas iki  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  skatina cinko jonų adsorbciją monetitu, nes jau po 30 eksperimento sekundžių adsorbuojami  $86,49\text{ mg } Zn^{2+}/g$  cinko jonų, o tęsiant procesą iki 1 h įsiterpusių cinko jonų koncentracija padidėja iki  $98,95\text{ mg } Zn^{2+}/g$ . Nustatyta, kad šiomis adsorbcijos sąlygomis, skystosios terpės pH vertės mažėja iki 5 adsorbcijos minutės, o vėliau svyruoja apie  $\sim 3,5$  (2.28 pav., b).



**2.28 pav.** Adsorbuotų  $Zn^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$

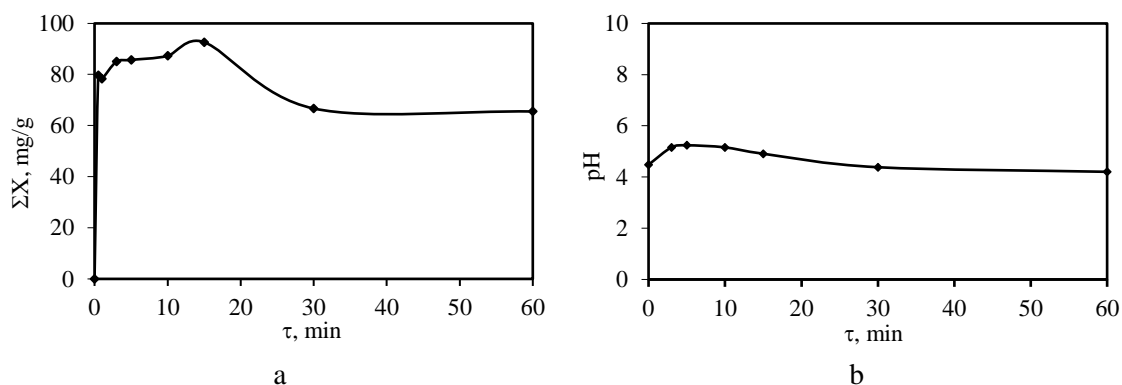
### Monetito adsorbcijos geba kobalto jonams

Netikėti rezultatai gauti atliekant adsorbcijos eksperimentus  $Co(NO_3)_2$  tirpale, nes eksperimento pradžioje ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), adsorbuotų jonų kiekis didėja iki  $95,05\text{ mg } Co^{2+}/g$ , o ilginant adsorbcijos trukmę iki 30,  $Co^{2+}$  jonų koncentracija mažėja ir po 60 min, šių jonų kiekis monetito struktūroje yra lygus  $45,57\text{ mg } Co^{2+}/g$  (2.29 pav., a). Išmatuota, kad adsorbcijos eksperimento pradžioje skystosios terpės pH vertės padidėja nuo 4,48 iki 6,3, o ilginant trukmę mažėja iki 5,5 (2.29 pav., b).



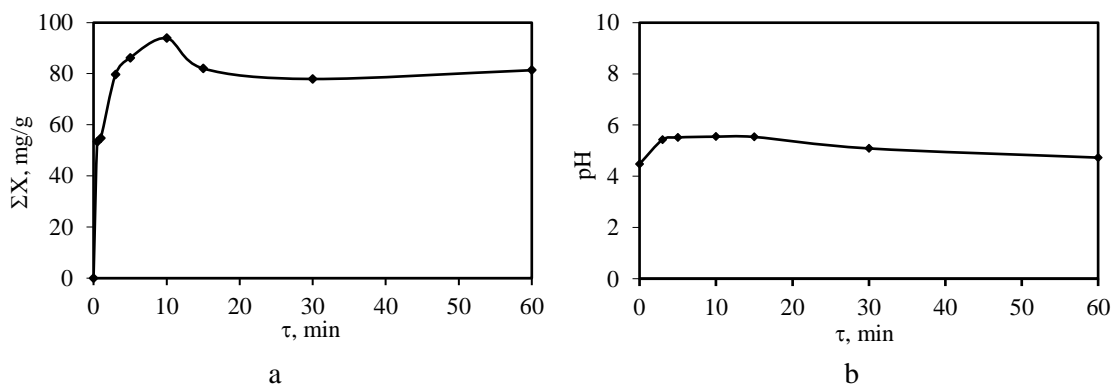
**2.29 pav.** Adsorbuotų  $\text{Co}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

Panaši kobalto jonų adsorbcijos tendencija stebima ir 45 °C temperatūroje. Nustatyta, kad po 30 s įsiterpusių jonų kiekis į monetito kristalų struktūrą yra lygus 79,65 mg  $\text{Co}^{2+}/\text{g}$  (2.30 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę iki 15 min adsorbuotų kobalto jonų kiekis didėja (92,61 mg  $\text{Co}^{2+}/\text{g}$ ), o vėliau pradeda mažėti ir po 1 h eksperimento į monetito struktūrą įsiterpusių jonų kiekis lygus 65,51 mg  $\text{Co}^{2+}/\text{g}$ . Pažymėtina, kad po 1 min skystosios terpės pH vertė mažėja ir po 1 h yra lygi 4,7 (2.30 pav., b).



**2.30 pav.** Adsorbuotų  $\text{Co}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C

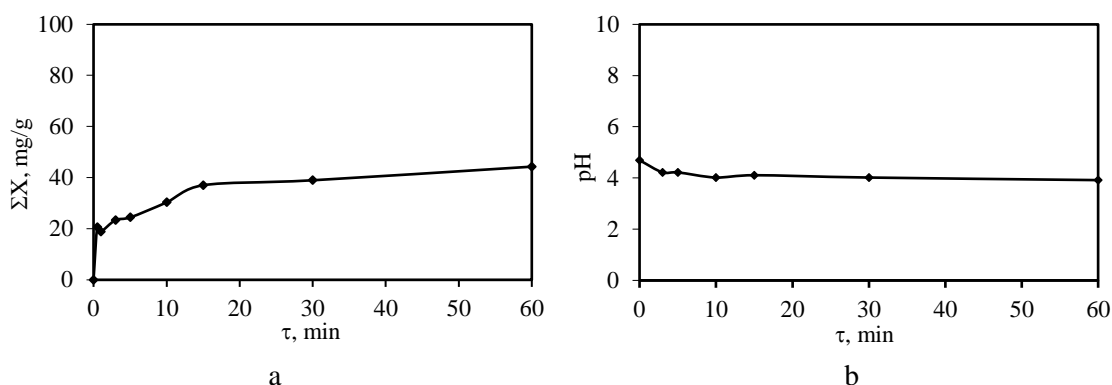
Temperatūros didinimas iki 65 °C neturi įtakos adsorbcijos kinetikai, tačiau turi įtakos adsorbuotam kobalto jonų kiekiui po 1 h, kuris yra lygus 81,37  $\text{Co}^{2+}/\text{g}$  (2.31 pav., a). Skystosios terpės pH vertės mažėja ilginant adsorbcijos trukmę nuo 1 min iki 1 h (2.31 pav., b).



**2.31 pav.** Adsorbuotų  $\text{Co}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 65 °C

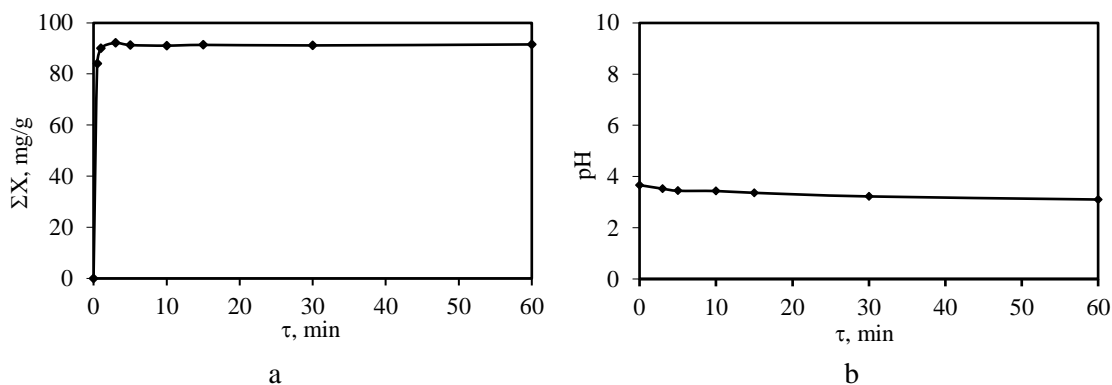
## Monetito adsorbcijos geba vario jonams

Nustatyta, kad esant 25 °C temperatūroje  $\text{Cu}^{2+}$  jonų terpmasis tiek į kalcio fosfatų struktūrą vyksta sunkiai, nes po 1 min adsorbuotų jonų kiekis į monetitu yra lygus tik 20,59 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$  (2.32 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę adsorbuotų vario jonų kiekis neženkliai didėja, ir proceso pabaigoje pasiekama maksimalią 44,31 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$  vertę. Išmatuota, kad skystosios terpės pH vertės svyruoja apie ~4 (2.32 pav., b).



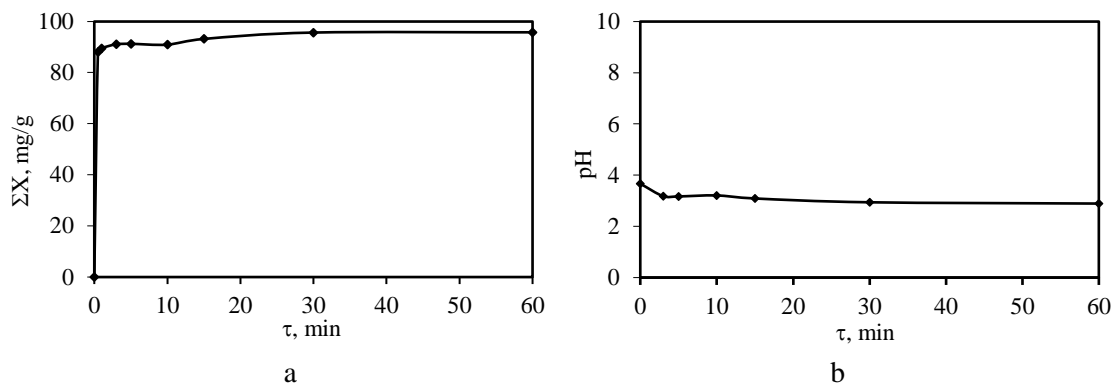
**2.32 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 25 °C

Nustatyta, kad temperatūros padidinimas iki 45 °C turi ženklią įtaką adsorbuotų vario jonų kiekiui, nes per 30 s 1 g adsorbento adsorbuoja 84,07 mg  $\text{Cu}^{2+}$  jonų (2.33 pav., a). Ilginant adsorbcijos trukmę iki 5 min pasiekama pusiausviroji išterpusių vario jonų koncentracija kuri lygi 91,56 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$ . Išmatuota, kad skystosios terpės pH vertės neženkliai mažėja nuo 3,67 iki 3,11 (2.33 pav., b).



**2.33 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra 45 °C

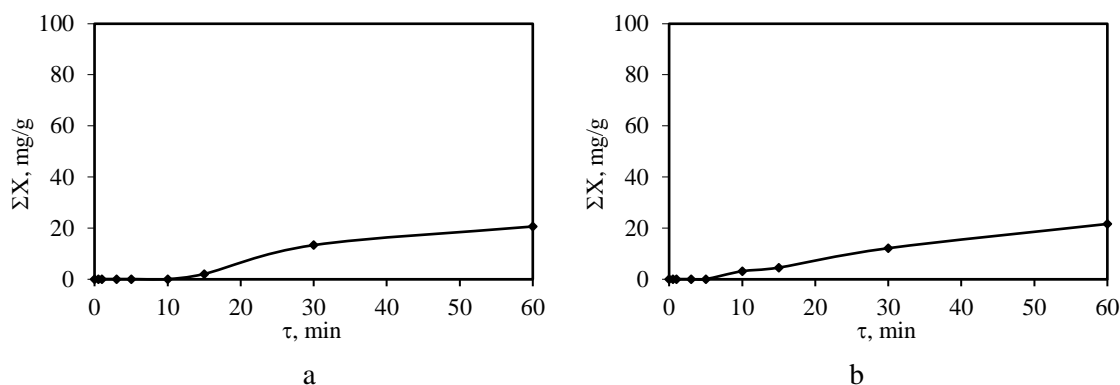
Temperatūros didinimas iki 65 °C neturi ženklios įtakos adsorbuotų jonų kiekiui, nes proceso pabaigoje jis yra lygus 95,71 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$  (2.34 pav., a), o tai yra tik 4 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$  daugiau lyginant su verte gauta 45 °C temperatūroje (2.33 pav., a). Kaip ir prieš tai buvusiu atveju, ilginant adsorbcijos trukmę skystosios terpės pH vertės neženkliai mažėja (2.34 pav., b).



**2.34 pav.** Adsorbuotų  $\text{Cu}^{2+}$  jonų kinetinė kreivė (a) ir skystosios terpės pH verčių priklausomybė nuo trukmės (b), kai adsorbcijos temperatūra  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$

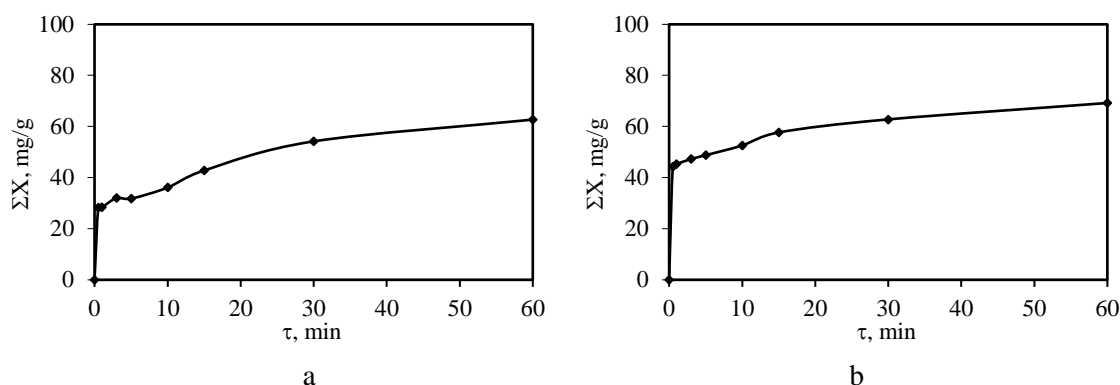
### Monetito adsorbcijos geba fluoro jonams

Nustatyta, kad fluorida jonų adsorbcija iš amonio fluorida ir natrio fluorida tirpalų prasideda atitinkamai tik po 10 min ir 15 min (2.35 pav.). Išmatuota, kad abejais atvejais adsorbuotų  $\text{F}^{-}$  kiekis yra panašus ir lygus  $3\text{ mg F}^{-}/\text{g}$ . Pažymėtina, kad HAp šioje temperatūroje neadsorbuoja  $\text{F}^{-}$  jonų.



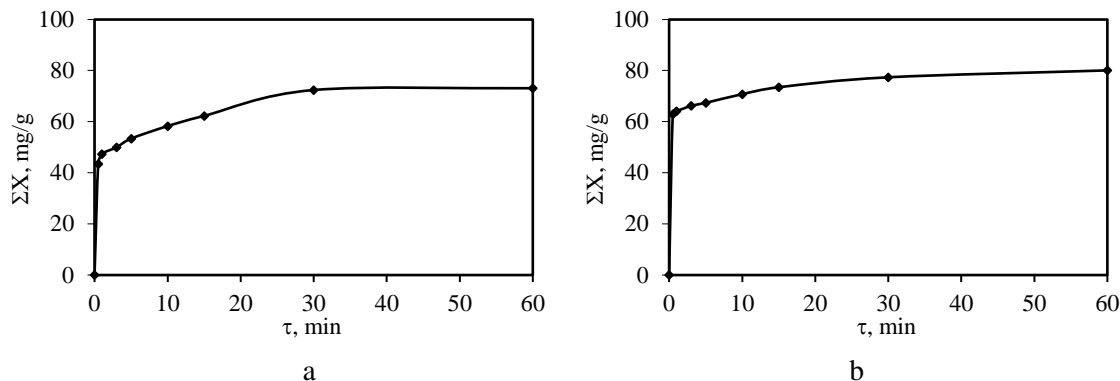
**2.35 pav.** Adsorbuotų  $\text{F}^{-}$  jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir  $\text{NH}_4\text{F}$  (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fluorida jonų adsorbcijos procesas vyksta intensyviau, kai temperatūra yra  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nes jau po 30 s, adsorbuotų jonų kiekis yra didesnis lyginant su gautais rezultatais po 1 h adsorbcijos  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje (2.35 pav. ir 2.36 pav.). Išmatuota, kad po 60 min adsorbcijos įsiterpusių jonų kiekiai  $\text{NH}_4\text{F}$  ir NaF tirpaluose yra atitinkamai lygūs  $69,1\text{ mg F}^{-}/\text{g}$  ir  $62,7\text{ mg F}^{-}/\text{g}$  (2.36 pav.).



**2.36 pav.** Adsorbuotų  $\text{F}^{-}$  jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir  $\text{NH}_4\text{F}$  (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tolimesnis temperatūros didinimas neturi ženklios įtakos kinetinės adsorbcijos kreivės profiliui, tačiau turi įtakos adsorbuotų jonų kiekiui (2.36 pav. ir 2.37 pav.). Išmatuota, kad proceso pabaigoje monetitas adsorbuoja 69,5 mg F<sup>-</sup>/g natrio fluorido tirpale, o štai amonio fluorido tirpale – 80 mg F<sup>-</sup>/g (2.37 pav.).



**2.37 pav.** Adsorbuotų F<sup>-</sup> jonų kinetinės kreivės NaF (a) ir NH<sub>4</sub>F (b) tirpaluose, kai adsorbcijos temperatūra 65 °C

**2.13 lentelė.** Monetito adsorbcijos geba skirtingomis sąlygomis

| Adsorbcijai naudojamų medžiagų tirpalas | Adsorbcijos temperatūra, °C         |       |       |
|---|-------------------------------------|-------|-------|
|   | 25                                  | 45    | 65    |
|   | Įsiterpusių jonų vertės po 1h, mg/g |       |       |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 44,31                               | 91,56 | 95,71 |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 45,57                               | 65,51 | 81,37 |
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       | 68,78                               | 93,4  | 98,95 |
| NaF                                     | 20,6                                | 62,7  | 69,5  |
| NH <sub>4</sub> F                       | 21,6                                | 69,1  | 80    |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>       | 100                                 |       |       |

Apibendrinant galima daryti išvadas, jog tiek hidroksiapatitas, tiek monetitas pasižymi geriausia adsorbcijos geba geležies jonams, kadangi jau pradinėje temperatūroje pasiekia maksimalią vertę – 100 mg Fe<sup>3+</sup>/g (2.13 lentelė). Taip pat pastebėta, jog priešingai nei su HAp medžiaga, F<sup>-</sup> jonų adsorbcija vyksta jau pradinėje 25 °C temperatūroje. Pažymėtina, jog kitiems jonams teigiamos įtakos turi temperatūra, nes pakėlus iki 45 °C pastebimi pokyčiai, kai vertės padidėja nuo 1,5 iki 3 kartų. Tolimesnis temperatūros didinimas iki 65 °C skatina didesnę jonų adsorbciją, nes įsiterpusių galutinės jonų vertės dar padidėja, tačiau jau ne tiek kartų. Šioje temperatūroje monetitas pasižymi geriausia adsorbcijos geba Cu<sup>2+</sup> ir Zn<sup>2+</sup> jonams, kadangi po 1h proceso įsiterpusių jonų kiekis pasiekia beveik maksimalias vertes. Taip pat pastebėtas netikėtas reiškinys, kai esant Co<sup>2+</sup> jonui po tam tikros adsorbcijos trukmės į tirpalą buvo atlaisvinami kobalto jonai.

**3.6. Monetito stabilumas adsorbcijos metu**

Nustatyta, kad monetitas nėra stabilus adsorbcijos metu, nes kinta bandinių mineralinė sudėtis. Iširta, kad po adsorbcijos vario ir kobalto nitratų tirpaluose metu susidaro monetitui giminingas junginys

brusitas ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 00-009-0077), kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų  $d$  yra lygūs 0,424; 0,304; 0,262 nm (2.14 lentelė). Remiantis literatūros duomenimis, monetitas yra bevandenė brusito forma, nors šie junginiai turi panašią cheminę sudėtį, tačiau jų cheminės savybės skiriasi [70]. Pažymėtina, kad brusitas identifikuotas visose adsorbcijos temperatūrose (2.14 lentelė).

**2.14 lentelė.** Po monetito adsorbcijos susidarę junginiai

| Adsorbcijai naudojamos medžiagos tirpalas | Temperatūra, °C |  |  |
|---|-----------------|--|--|
|   | 25              | 45   | 65   |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                | M + Br*         | M + Br*  | M + Br*  |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$                | M + Br*         | M + Br*  | M + Br*  |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$                | M + Br*         | M + Br* + $\text{ZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | M + Br* + $\text{ZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| NaF                                       | M + FAp         | FAp  | FAp  |
| $\text{NH}_4\text{F}$                     | M + FAp         | M + FAp  | FAp  |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                | M               |  |  |

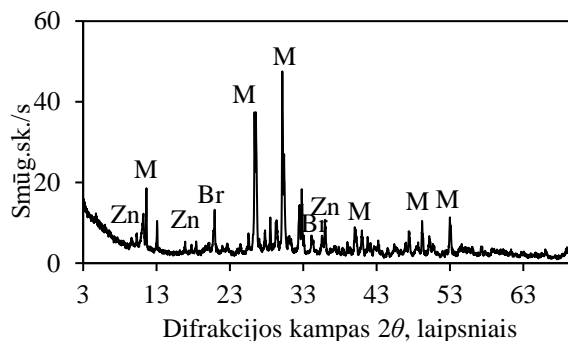
Išmatuota, kad difrakcinių maksimumų intensyvumų priklausomybė nuo naudojamų tirpalų prigimties ir adsorbcijos eksperimento temperatūros yra panaši kaip ir hidroksiapatito atveju (2.11 ir 2.15 lentelės). Nustatyta, kad adsorbciją vykdant kobalto ar vario nitrato tirpale 25 °C temperatūroje, difrakcinių maksimumų intensyvumai būdingi monetitui sumažėja apie 2 kartus (2.15 lentelė). Didinant adsorbcijos temperatūrą iki 65 °C, kobalto nitrato tirpale difrakcinių smailių būdingų pastarajam junginiui intensyvumai mažėja, o štai vario nitrato tirpale didėja.

**2.15 lentelė.** Monetitui būdingo difrakcinio maksimumo  $d = 0,296$  nm intensyvumo pokytis

| Adsorbcijai naudojamos medžiagos tirpalas | Temperatūra, °C      |      |      |
|---|----------------------|------|------|
|   | 25                   | 45   | 65   |
|   | Intensyvumas smūg.sk |      |      |
| Monetitas                                 | 2350                 |      |      |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$                | 1120                 | 1237 | 1348 |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$                | 1410                 | 1280 | 1274 |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$                | 1302                 | 1399 | 1451 |
| NaF                                       | 1238                 | 231  | -    |
| $\text{NH}_4\text{F}$                     | 1176                 | 421  | -    |

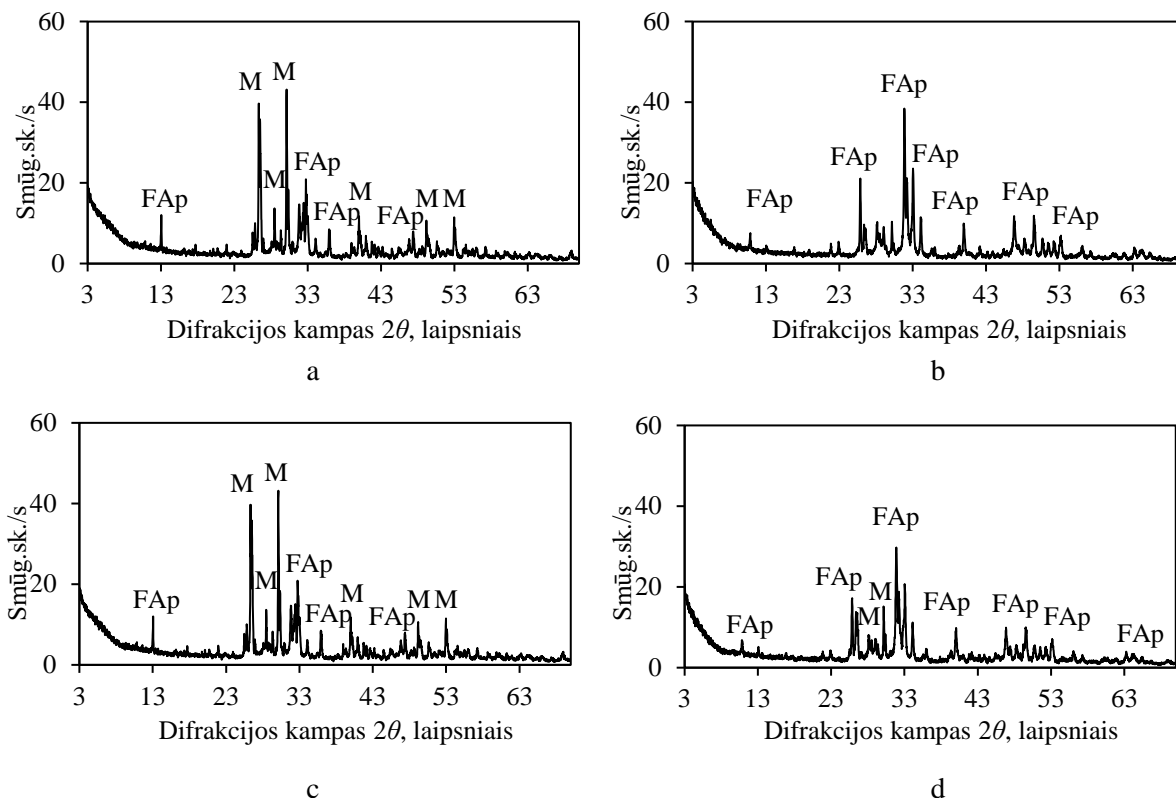
Nustatyta, kad po adsorbcijos cinko nitrato tirpale, gautuose produktuose kartu su brusitu identifikuotas ir cinko fosfatas ( $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , PDF Nr. 00-030-1491) (2.14 lentelė ir 2.38 pav.). Cinko fosfatas yra netirpi druska, todėl tikėtina, kad šis junginys susidarė adsorbcijos metu reaguojant skystojoje terpėje esantiems cinko jonams su fosfato anijonais atpalaiduotais iš monetito struktūros. Kaip ir vario jonų atveju adsorbcijos 25 °C temperatūroje metu, difrakcinių maksimumų būdingų monetitui intensyvumai sumažėjo, o didinant adsorbcijos temperatūrą didėja (2.15 lentelė).





**2.38 pav.** Monetito gauto po adsorbcijos  $Zn(NO_3)_2$  tirpale 45 °C temperatūroje RSDA kreivė.  
Čia: M – monetitas, Br – brusitas, Zn –  $ZnPO_4 \cdot 2H_2O$

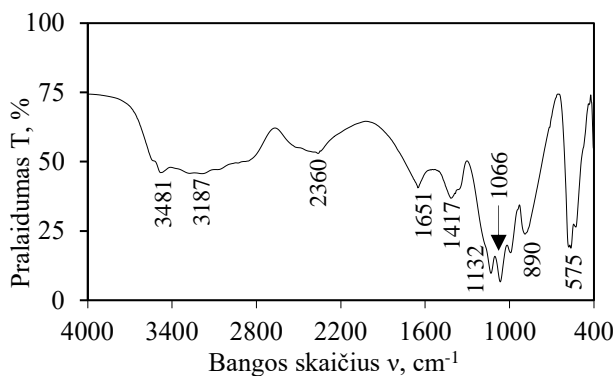
Netikėti rezultatai gauti atliekant adsorbcijos eksperimentus amonio fluorido ir natrio fluorido tirpaluose, nes monetitas reaguoja su fluorido jonais ir susidaro fluorapatitas ( $Ca_5(PO_4)_3F_2$ , PDF Nr. 04-024-2629), kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų  $d$  yra lygūs 0,280; 0,271; 0,344 nm (2.14 lentelė ir 2.39 pav.). Monetitas pilnai persikristalizuoja į fluorapatitą adsorbcijos 65 °C temperatūroje metu. Literatūros duomenimis susidarantis ryšys tarp kalcio ir fluorido jonų yra labai stiprus, todėl fluorapatito kristalai yra stabilesni lyginant su hidroksiapatito. Fluorapatitas sustiprina danties emalio atsparumą pH pokyčiams ir ėduoniui [59].



**2.39 pav.** Produktų gautų po adsorbcijos NaF (a, b) ir  $NH_4F$  (c, d) tirpaluose 25 °C (a, c) ir 45 °C (b, d) temperatūrose RSDA kreivės. Čia: C – kalcitas, Ar – aragonitas, HAp – hidroksiapatitas

RSDA rezultatus patvirtino FT-IR duomenys (2.16 lentelė ir 2.40 pav.). Nustatyta, kad monetito su įsiterpusias cinko ar vario jonais FT-IR spektrai yra vienodi, t.y. identifikuojamos tos pačios adsorbcijos juostos. O štai monetito su įsiterpusias  $Co^{2+}$  jonais bandinio spektre adsorbcijos

juostos būdingos OH<sup>-</sup> ir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupių virpesiams (3418, 1620 ir 1417 cm<sup>-1</sup>) tampa intensyvesnės (2.40 pav.). Be to identifikuota nauja adsorbcijos juosta 3175 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, bei adsorbcijos juosta esanti 2859 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje išnyksta. Šie pokyčiai gali būti susiję su monetito struktūros pokyčiais vykstančias adsorbcijos metu.



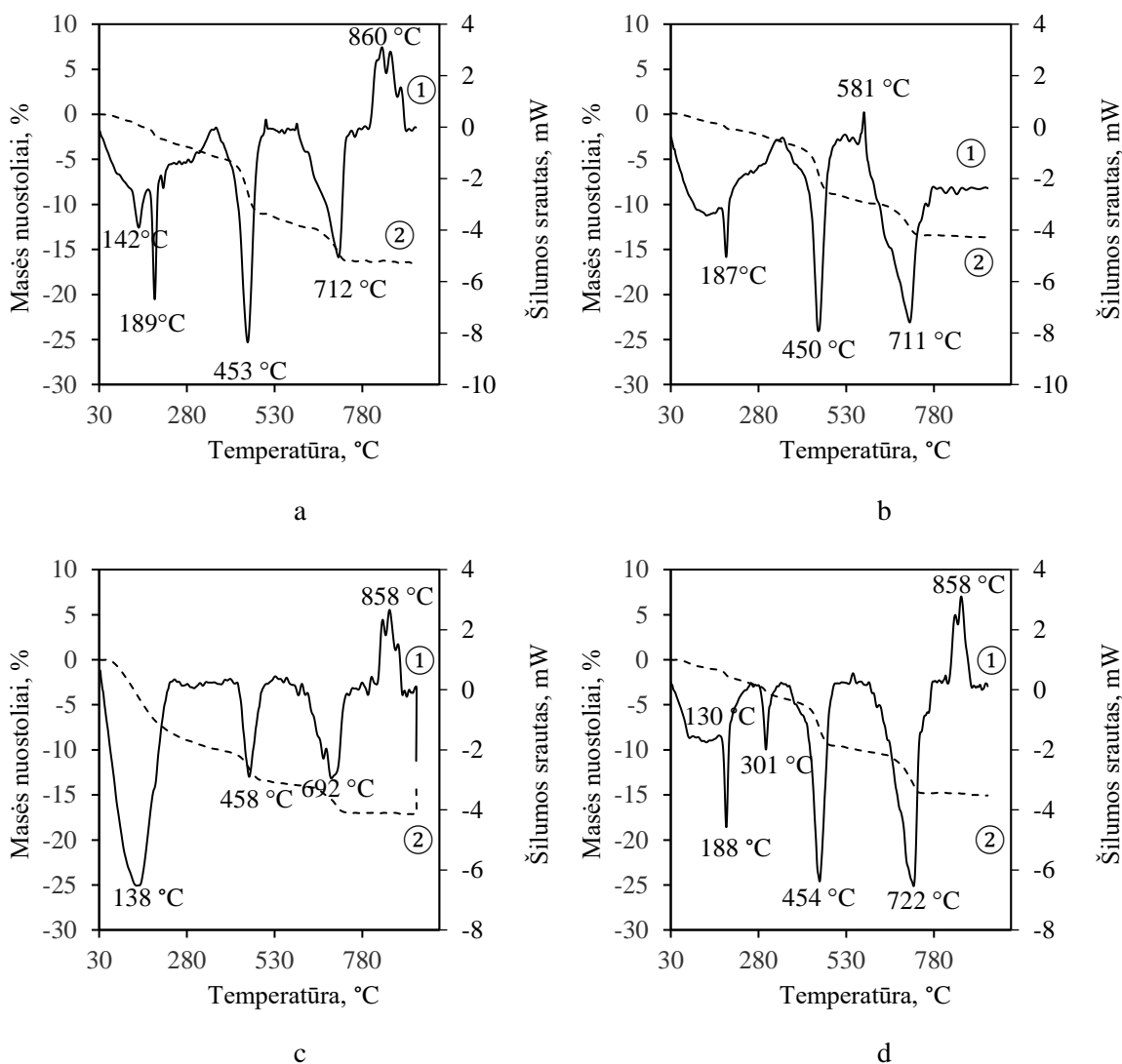
2.40 pav. FT-IR analizės kreivė po Co<sup>2+</sup> adsorbcijos, kai temperatūra 65°C

Kaip ir HAp atveju, po Fe<sup>3+</sup> jonų adsorbcijos monetitu, spektre išnyksta adsorbcijos juostos esančios 3175–2859 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, bei adsorbcijos juosta esanti 3418 cm<sup>-1</sup> srityje tampa intensyvesnė (2.16 lentelė). Ištirta, kad monetitui persikristalizuojant į fluorapatitą (F<sup>-</sup> jonų adsorbcijos metu), adsorbcijos juostos susijusios su [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> grupės virpesiais išlieka nepakitusios, išskyrus adsorbcijos juostą 990 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje, kuri eksperimento pabaigoje neidentifikuojama (2.16 lentelė). Didesni pokyčiai stebimi OH<sup>-</sup> ir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> grupių virpesiams būdingame intervale, nes ženkliai padidėja adsorbcijos juostų esančių 1620–1417 cm<sup>-1</sup> dažnių srityje intensyvumai.

2.16 lentelė. Monetitui, gautam po adsorbcijos skirtingomis sąlygomis, būdingos adsorbcijos juostos

| Temperatūra,<br>°C  | Banga, cm <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
|---|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|---|
|   | 3418                    | 3175 | 2859 | 2392 | 1620 | 1417 | 1132 | 1062 | 990 | 895 | 600 | 527 |   |
| Monetitas   |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
|   | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
| 25  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| 45  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| 65  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                     |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
| 25  | +                       | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| 45  | +                       | +    | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| 65  | +                       | +    | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |
| NaF   |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
| 25  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| 45  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| 65  | +                       | -    | -    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| NH <sub>4</sub> F   |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
| 25  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| 45  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| 65  | +                       | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +    | -   | +   | +   | +   | + |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                     |                         |      |      |      |      |      |      |      |     |     |     |     |   |
| 25  | +                       | -    | -    | +    | +    | +    | +    | +    | +   | +   | +   | +   | + |

Po adsorbcijos gauto monetito produktų DSK kreivės yra kompleksinės kuriose stebimi persidengiantys efektai (2.41 pav.). Pirmieji endoterminiai efektai 30–350 °C temperatūros intervale gali būti priskirti adsorbuoto vandens bei nitratinės grupės pasišalinimui. Monetite su įsiterpusias cinko jonais stebimas aiškus endoterminis efektas 300 °C temperatūroje gali būti priskirtas cinko fosfato skilimui (2.41 pav.). Visuose bandiniuose 350–500 °C temperatūros intervale stebimas endoterminis efektas būdingas monetito dehidratacijai. Pažymėtina, kad šiame temperatūros intervale vyksta ir brusito dehidratacija. Aukštesnės temperatūros intervale (550–800 °C) stebimas endoterminis virsmas gali būti priskirtas adsorbuotos karboksi grupės pasišalinimui. O štai egzoterminis efektas (800–900 °C) susijęs su  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  reoksidacija.



**2.41 pav.** Monetito su įsiterpusias  $\text{Co}^{2+}$  (a),  $\text{Cu}^{2+}$  (b),  $\text{Fe}^{2+}$  (c) ir  $\text{Zn}^{2+}$  (d) jonais VTA kreivės (1 kr. –DSK; 2 kr. – TGA)

### 3. Inžinerinė dalis

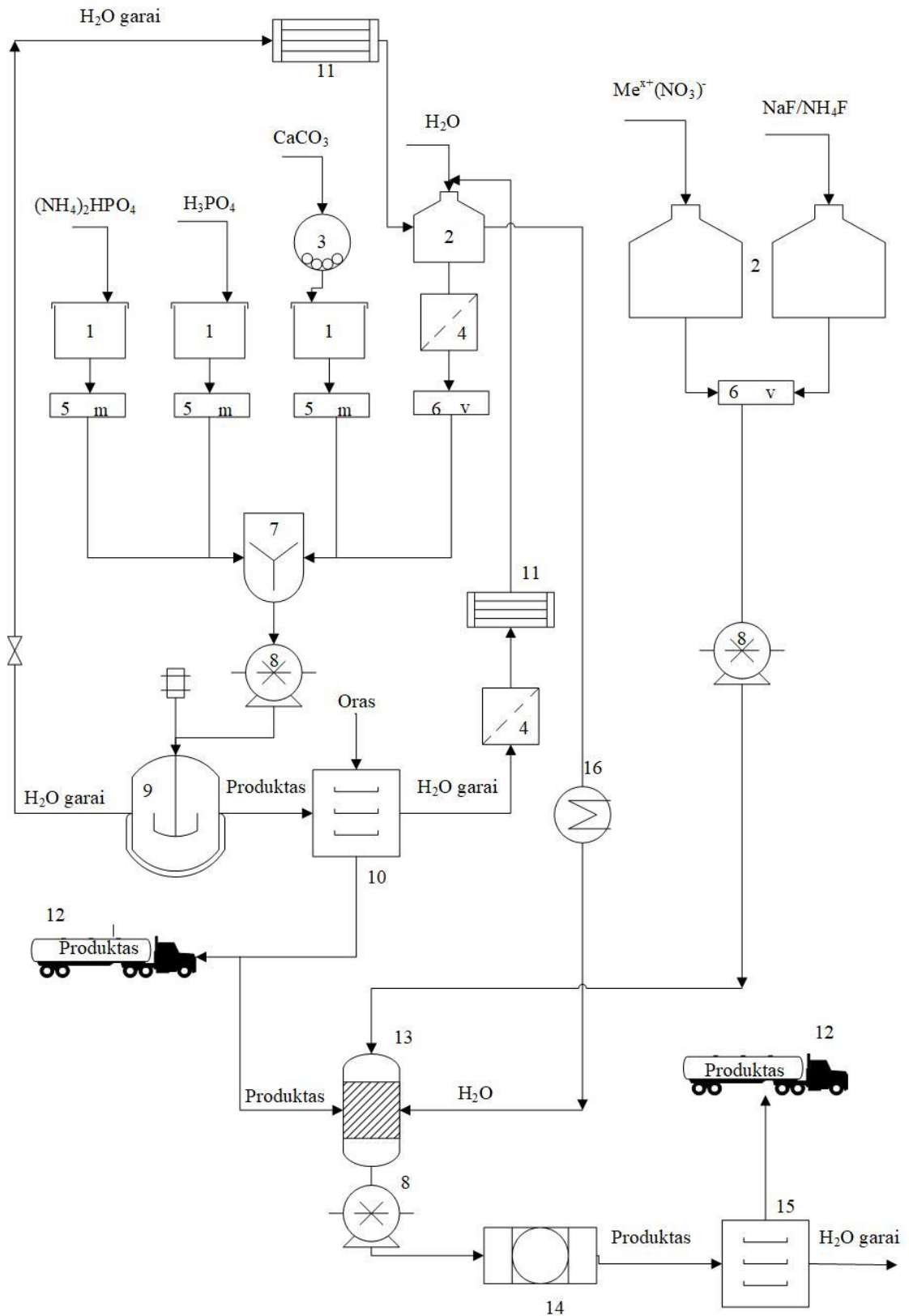
Kalcio fosfatų sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kurioms esant susidaro tikslinis produktas ir sureaguoja pradinės žaliavos. Hidroksiapatitas sintetinamas naudojant mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato mišinį, kurio Ca/P molinis santykis atitiko hidroksiapatito santykį (1,67), izoterminio išlaikymo trukmė nemišomose suspensijose ( $V/K = 10$ ) – 2 h, o sočiųjų vandens garų temperatūra – 180 °C. O štai monetitas sintetinamas naudojant mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties mišinį kai izoterminio išlaikymo trukmė nemišomose suspensijose ( $V/K = 10$ ) – 0 h, o sočiųjų vandens garų temperatūra – 100 °C.

Kalcio fosfatų sintezės procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimas, žaliavų suspensijos supylimas į autoklavą, pakrovimo angos uždarymas, temperatūros pakėlimas iki izoterminės, izoterminis apdorojimas, iškrovimo angos atidarymas, iškrovimas. Visos stadijos sudaro darbo ciklą. Kadangi vienas darbo ciklas užtrunka 7 h, tai vienu autoklavu vidutiniškai būtų atliekama 1200 ciklų per metus. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 25,02 kg ( $\text{CaCO}_3 = 17,2$  kg,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 7,82$  kg) ir 7,64 kg skystųjų terpių ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = 7,29$  kg,  $\text{H}_2\text{O} = 0,35$  kg) tirpalų.

#### 3.1 lentelė. Hidroksiapatito ir monetito gamybai naudojamų žaliavų medžiagų balansas

| Žaliavos               | Reikalingas žaliavų kiekis, g |            |           |          |
|------------------------|-------------------------------|------------|-----------|----------|
|                        | Metams                        | Mėnesiui   | Savaitei  | Parai    |
| Kalcio karbonatas      | 17313100,5                    | 1442758,38 | 360689,59 | 51527,08 |
| Fosforo rūgštis        | 7352941,18                    | 612745,09  | 153186,27 | 21883,75 |
| Diamonio hidrofosfatas | 7888446,22                    | 657370,52  | 164342,63 | 23447,52 |
| Vanduo                 | 358565,74                     | 29880,48   | 7470,12   | 1067,16  |

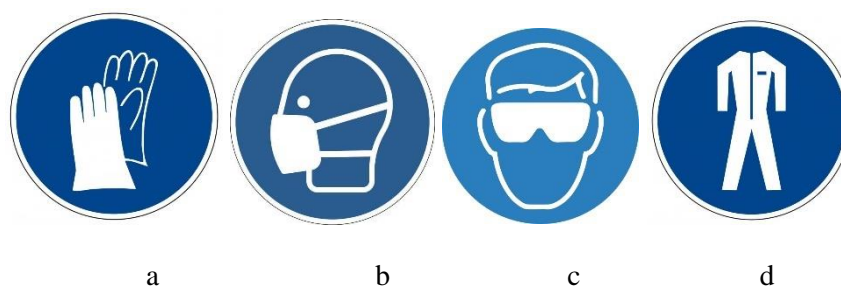
Rekomenduojama kalcio fosfatų ir metalų bei fluorido jonų adsorbcijos gamybos ir panaudojimo schema pateikta 4.1 paveiksle. Pateiktoje schemoje iš bunkerio (1) Ca ir  $\text{PO}_4$  komponentus turinčios žaliavos pasveriamos svoriniais dozatoriais (5) ir tiekiamos į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (7), į kurią iš rezervuaro (2) tūriniu dozatoriumi (6) pilamas reikiamas vandens kiekis, kad būtų pasiektas reikiamas  $V/K$  santykis ( $V/K = 10$ ). Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu (8) tiekiamos į autoklavą (9). Ten žaliavos izotermiškai apdorojamos sočiųjų vandens garų aplinkoje. Sintezės metu susidarantis kondensatas yra pašalinamas, o vandens garai kondensuojami kondensatoriuje (11) ir grąžinami į gamybą. Sintezės produktai siurbliu (8) tiekiami į purkštuvinę džiovyklę (8), kurioje išdžiovinama medžiaga ir susidarantys vandens garai pro filtrą (4) ir kondensatorių (11) grąžinami į gamybą. Kietos būsenos sintezės produktų dalis transportuojami fasavimui (12) ir kita dalis tiekiami į periodinio veikimo adsorberį (13). Prieš patenkant kietajai daliai į adsorberį, prieš tai yra paduodamas vanduo iš rezervuaro tinkamai temperatūrai palaikyti (2). Skystoji terpė, sudaryta iš metalų jonų nitrato tirpalo arba fluoro jonų tirpalo siurbliais (8) taip pat tiekiami iš rezervuarų (2) į periodinio veikimo adsorberį (13). Skystojoje terpėje esantys jonai per 60 min 25, 45 ar 65 °C temperatūroje imobilizuojami į sintezės metu gautų produktų struktūrą. Po sorbcijos būgniniame vakuumfiltre (14) pašalinama skystoji terpė (išvalytas vanduo), o gautas produktas yra išdžiovinamas kamerinėje krosnyje (15) ir tiekiamas tolimesniems panaudojimo procesams.



**3.1 pav.** Kalcio fosfatų panaudojimo metalų ir fluoridų jonų adsorbicijai periodinio veikimo gamybos principinė schema. 1 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – rutulinis malūnas; 4 – filtrai; 5 – svoriniai dozatoriai; 6 – tūriniai dozatoriai; 7 – maišyklė; 8 – siurbliai; 9 – autoklavas; 10 – purkštuvinė džiovykla; 11 – kondensatoriai; 12 – fasavimas; 13 – adsorberis; 14 – būgninis vakuumfiltras, 15 – kamerinė džiovykla, 16 – šilumokaitis.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Šiame skyriuje pateikiami darbuotojų saugos ir sveikatos užtikrinimo reikalavimai, remiantis Lietuvos Respublikos Darbuotojų ir Sveikatos įstatymu bei kitais saugumo aktais ir nuostatomis. Tyrimo metu buvo naudotos cheminės medžiagos, todėl privalu žinoti kaip su jomis elgtis ir kokias apsaugos priemones naudoti dirbant su tokiomis medžiagomis. Norint užtikrinti saugias darbo sąlygas 4.1 lentelėje pateikti kiekvienos gamyboje naudojamos medžiagos galimi pavojai ir kaip elgtis, kai žmogaus sveikatai iškyla pavojus. Taip pat lentelėje nurodytos ir reikiamos asmens apsauginės priemonės bei žymėjimai (4.1 pav.).



**4.1 pav.** Darbo saugos ženklavimas: a – dėvėti apsaugines pirštines; b – dėvėti apsauginę kaukę; c – dėvėti apsauginius akinius; d – dėvėti apsauginius drabužius.

Pažymėtina, kad darbo metu naudotas autoklavas, kuriame vykdytos hidroterminės sintezės. Reglamente paprastas slėginis indas – tai bet koks suvirintas indas, veikiamas didesnio nei 0,5 baro vidinio slėgio, skirtas orui ar azotui laikyti, bet neskirtas kaitinti. LR ūkio ministro įstatyme „Dėl slėginių indų naudojimo taisyklių DT 12-02 patvirtinimo“ nurodoma, kad slėginiai indai turi būti nuolat prižiūrimi ir tikrinami ne rečiau kaip kas 2 metus, be to, pastebėjus, kad slėgis aukštesnis nei darbinis, sugenda bent vienas įtaisas, reguliuojantis slėgį ar temperatūrą inde, nebetiekiamas slėginį indą vėsinant agentas, ant indo pastebimą įtrukumų ar nesandarumų būtina nedelsiant sustabdyti įrenginio veikimą. Norint išvengti nelaimių, būtina atsižvelgti ne tik į prietaiso eksploatacinę būklę, bet ir tinkamai naudoti autoklavą. Nelaimės tikimybė padidėja, jei indas netinkamai uždaromas, o sužalojimai gali būti labai rimti ar net mirtini, todėl, prieš pradėdant naudoti indą darbui, būtina patikrinti, ar viskas sandaru ir atitinka gamintojo rekomendacijas. Be to, pati sintezė vykdoma aukštoje temperatūroje, todėl autoklavas įkaista, tad norint išvengti rankų ir kitų odos vietų nudegimų, slėginį indą atidaryti galima tik tada, kai slėgis – 0 bar, o temperatūra žemesnė nei 121 °C.



**4.2 pav.** Autoklavas

**4.1 lentelė. Gamyboje naudojamų medžiagų saugos duomenų informacija**

| Medžiaga          | Galimi pavojai  | Apsaugos priemonės  | Pirmosios pagalbos priemonės   | Priešgaisrinės priemonės   |
|-------------------|---|---|--|--|
| Kalcio karbonatas | Sudėtyje yra odą dirginančių medžiagų.<br>Gali dirginti akis, nosį, kvėpavimo takus.<br>Saugoti, kad nepatektų į kanalizaciją, paviršinius ir gruntinius vandenis.  | Dėvėti apsaugines pirštines, naudoti akių ir kvėpavimo takų apsaugos priemonės. Kūno apsaugos priemonės pasirinkti pagal pavojingų medžiagų koncentraciją ir kiekį darbo vietoje.<br>Vengti dulkių susidarymo.  | Įkvėpus: Įleisti gryno oro.<br>Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.<br>Patekus į akis: atsargiai ir kruopščiai praplauti vandeniu kelias minutes.<br>Prarijus: skalauti burną vandeniu. Išgerti 1-2 stiklines vandens.  | Gaisro gesinimo medžiagos turi būti parenkamos, įvertinus aplink degančių medžiagų savybes. Kilus gaisrui gesinti naudojant: putas, sausus gesinimo miltelius, purškiant vandenį, anglies dioksidą (CO <sub>2</sub> ).<br>Gaisro metu gali susidaryti anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ). Vandens srove gesinti negalima. |
| Fosforo rūgštis   | Gali ėsdinti metalus.<br>Vengti patekimo ant odos ir į akis.<br>Saugoti, kad nepatektų į kanalizaciją, paviršinius ir gruntinius vandenis.  | Dėvėti darbo drabužius, naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydeliais.<br>Mūvėti tinkamas pirštines. Tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštines patikrinintos pagal EN 374.<br>Individualios kvėpavimo takų apsaugos priemonės paprastai nereikalingos.                                   | Įkvėpus: Įleisti gryno oro.<br>Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.<br>Patekus į akis: atsargiai ir kruopščiai praplauti vandeniu kelias minutes.<br>Prarijus: skalauti burną vandeniu. Išgerti 1-2 stiklines vandens.  | Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).<br>Gaisro metu gali susidaryti: fosforo oksidai (P <sub>x</sub> O <sub>y</sub> )<br>Vandens srove gesinti negalima.  |
| Diamonio fosfatas | Kvėpavimo takų dirginimas. Akių dirginimas, ašarojimas ir paraudimas. Užsitęsio kontakto atveju: dirginimas. Didelis kiekis gali sukelti šleikštulį, vėmimą. Uždelstas toksiškumas: Gali pakenkti gleivinei.          | Dėvėti darbo drabužius, naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydeliais (EN 166. Ilgą laiką liečiant produktą dėvėti tinkamas apsaugines pirštines. Esant didelei dulkių koncentracijai ir/arba nepakankamam vėdinimui, dėvėti respiratorių su atitinkamu filtru (EN 143, 149, filtrai P2, P3). | Įkvėpus: Nukentėjusį išvesti iš užterštos dulėmis aplinkos.<br>Patekus ant odos: Nuplauti pakenktą vietą su muilu ir vandeniu.<br>Patekus į akis: Skalauti akis dideliu kiekiu vandens ne mažiau 10 minučių.<br>Prarijus: Neskatinėti vėmimo. Išskalauti burną ir duoti gerti vandens arba pieno. Išgerti 1-2 stiklines vandens.   | Jei pats produktas nedega, naudoti geriausias turimas gaisro gesinimo priemonės. Jei produktas dega, naudoti vandenį, putas arba sausas chemines medžiagas.  |
| Cinko nitratas    | Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.<br>Kenksminga prarijus.<br>Dirgina odą.<br>Sukelia smarkų akių dirginimą.<br>Gali dirginti kvėpavimo takus.<br>Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus | Mūvėti apsaugines pirštines, darbo drabužius, naudoti akių apsaugos priemonės.  | Nuvilkti užterštus drabužius.<br>Įkvėpus: Įleisti gryno oro.<br>Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu.<br>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.<br>Pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą ar kreiptis į gydytoją. | Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).<br>Gaisro metu gali susidaryti: azoto oksidai (NO <sub>x</sub> )<br>Vandens srove gesinti negalima.  |

|                   |  |   |  |   |
|-------------------|--|---|--|---|
| Kobalto nitratas  | Kenksminga prarijus.<br>Gali sukelti alerginę odos reakciją.<br>Įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą.<br>Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus.<br>Gali sukelti vėžį įkvėpus.<br>Gali pakenkti vaisingumui.<br>Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus. | Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. | Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu.<br>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.<br>Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.<br>Jeigu pasireiškia respiraciniai simptomai: skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą ar kreiptis į gydytoją.   | Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).<br>Gaisro metu gali susidaryti: azoto oksidai (NO <sub>x</sub> )<br>Vandens srove gesinti negalima. |
| Geležies nitratas | Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.   | Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. | Įkvėpus: jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.<br>Patekus ant odos: nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus. Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.<br>Patekus į akis: kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.<br>Prarijus NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją. | Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.   |
| Vario nitratas    | Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.<br>Kenksminga prarijus.<br>Dirgina odą.<br>Sukelia smarkų akių dirginimą.<br>Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus  | Mūvėti apsaugines pirštines, darbo drabužius, naudoti akių apsaugos priemones.                      | Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu.<br>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.  | Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).<br>Gaisro metu gali susidaryti: azoto oksidai (NO <sub>x</sub> )<br>Vandens srove gesinti negalima. |
| Natrio fluoridas  | Toksiška prarijus.<br>Dirgina odą.<br>Sukelia smarkų akių dirginimą.   | Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. | Patekus ant odos: Nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Įtrinti žele, kurios sudėtyje yra kalcio gliukonato.   | Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO <sub>2</sub> ).   |



|                  |  |   |   |  |
|------------------|--|---|---|--|
|                  |  |   | <p>Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.<br/>kiekiu.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Esant poveikiui arba jeigu numanomas poveikis: skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą ar kreiptis į gydytoją.</p>   | <p>Gaisro metu gali susidaryti: vandenilio fluoridas (HF)<br/>Vandens srove gesinti negalima.</p>  |
| Amonio fluoridas | Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. | <p>Naudojant šį produktą nevalgyti, negerti ir nerūkyti.<br/>Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones</p> | <p>Įkvėpus: Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Pasireiškus kvėpavimo sutrikimams arba sustojus kvėpavimui reikia daryti dirbtinį kvėpavimą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Bet koku atveju reikėtų kreiptis į gydytoją. Įtrinti žele, kurios sudėtyje yra kalcio gliukonato.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.</p> <p>Prarijus: nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Skalauti atmerktas akis dideliu kieku kalcio gliukonato tirpalo.</p> | <p>Gesinimo priemonės pritaikyti prie gaisro aplinkos: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p>Gaisro metu gali susidaryti: amoniakas (NH<sub>3</sub>), azoto oksidai (NO<sub>x</sub>), vandenilio fluoridas (HF)<br/>Vandens srove gesinti negalima.</p> |

## Išvados

1. Mėlynųjų moliuskų kriauklės yra tinkama žaliava kalcio fosfatų susidarymui, o jų kristalizacija priklauso tiek nuo hidroterminės sintezės sąlygų (temperatūra, trukmė) tiek nuo fosforo komponentą turinčios žaliavos prigimties. Nustatyta, kad palankiausios sąlygos hidroksiapatito kristalizacijai susidaro mėlynųjų moliuskų kriauklių ir diamonio hidrofosfato mišinyje, o monetitui – mėlynųjų moliuskų kriauklių ir fosforo rūgšties mišinyje.
2. Optimaliomis sintezės sąlygomis susintetinto HAp dalelių skersmuo yra mažesnis nei 100  $\mu\text{m}$ , o dominuojančių dalelių (~80 %) dydis yra lygus 2,4–53  $\mu\text{m}$ . Dalelių paviršiaus plotas yra lygus 2068  $\text{cm}^2/\text{g}$  (0,2  $\text{m}^2/\text{g}$ ), o štai savitasis paviršiaus plotas – 75,12  $\text{m}^2/\text{g}$ . Skaičiavimai naudojant Kelvino lygtį ir SEM bei TEM rezultatai parodė, kad sintetiniame hidroksiapatito bandinyje yra tiek cilindrinų porų tiek porų tarp lygiagrečių kristalinių plokštumų, kurių suminis tūris lygus 0,342  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
3. Nustatyta, kad monetito dalelių skersmuo kinta nuo 1  $\mu\text{m}$  iki 224  $\mu\text{m}$ , o vyraujančių dalelių (~80 %) skersmuo yra lygus 3–80  $\mu\text{m}$ . Apskaičiuota, kad dalelių paviršiaus ploto vertė yra 2 kartus didesnė nei HAp ir lygi 4855  $\text{cm}^2/\text{g}$ , o štai savitasis paviršiaus plotas (7,28  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ir suminis porų tūris (0,042  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) net 10 kartų mažesnis su hidroksiapatito vertėmis.
4. Sintetiniai kalcio fosfatai pasižymi geriausia adsorbcijos geba geležies jonams, o prasčiausia fluoro jonams. Ištirta, kad adsorbcijos geba priklauso tiek nuo adsorbato prigimties tiek nuo eksperimento temperatūros. AAS rezultatai parodė, kad didinant adsorbcijos temperatūrą nuo 25  $^{\circ}\text{C}$  iki 65  $^{\circ}\text{C}$  įsiterpusių jonų kiekis į HAp ir monetito struktūras padidėja nuo 1,5 iki 3 kartų. Apibendrinus rezultatus sudaryta hidroksiapatito ir monetito adsorbcijos sekos pereinamųjų metalų ir fluorida jonams, kurios atitinkamai yra:  $\text{F}^- < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$  ir  $\text{F}^- < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ .
5. Ištirta, kad hidroksiapatitas išlieka stabilus visomis tirtomis adsorbcijos sąlygomis, o štai monetitas, vykdant adsorbciją vario ir kobalto tirpaluose, dalinai persikristalizuoja į giminingą junginį – brusitą. Nustatyta, kad monetitas reaguoja su  $\text{F}^-$  jonais esančiais tirpale ir persikristalizuoja į fluorapatitą. Ištirta, kad pakinta po adsorbcijos gautų bandinių terminės savybės.
6. Remiantis nustatytais optimaliomis hidroksiapatito ir monetito sintezės sąlygomis pasiūlyta kalcio fosfatų su įsiterpusiais metalų ar fluorida jonais gamybos technologinė schema. Įvertinus gamyboje naudojamas žaliavas bei kitus rizikos veiksnius pasiūlytos darbuotojų darbo saugos rekomendacijos.

## Publikacijų sąrašas

### Mokslinių tyrimo rezultatų skelbimas konferencijose

1. Hidroksiapatito hidroterminė sintezė 100–200 °C temperatūroje / D. Kopustaitė, K. Baltakys // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2019 05 17 / Vilnius: Vilniaus universitetas. 2019. p 150–154.

## Literatūros sąrašas

1. GROSS, K.A., BERNDT C.C. Biomedical application of apatites. *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Material Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, DC. (2002) 48: 631–672. ISBN13 978-0-939950-60-7
2. ELLIOT, J.C. Calcium phosphate biominerals. *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Material Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington, DC. (2002) 48: 427– 454. DOI: 10.1016/J.MSEC.2005.01.008.
3. ELLIOTT, J.C., WILSON, R.M., DOWKER, S.E.P. Apatite structures. *Advances in X-ray Analysis*. (2002) 45: 172-181. DOI:10.1.1.439.608
4. COMBES, C., CAZALBOU, S., REY, C. Apatite Biominerals. *Minerals*. (2016) 6: 2-34 DOI: 10.3390/min6020034
5. IBRAHIM, M., LABAKI, M., GIRAUDON, J.M., LAMONIER, J.F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control. A review, *Journal of Hazardous Materials*. (2020) ISSN 0304-3894.
6. MANN, S. Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic. *Materials Chemistry*. Oxford University Press, Oxford. (2001) 2: 675. DOI: 10.1021/cg020033l
7. LOWENSTAM, H.A. Minerals formed by organisms. *Science*. (1981) 211: 1126–1131. DOI: 10.1126/science.7008198
8. ELLIOT, J.C. Calcium phosphate biominerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (2002) 48: 427–453. DOI:10.2138/rmg.2002.48.11
9. CARLSTROM, D. A crystallographic study of vertebrates otoliths. *Biol. Bull.* (1963) 125: 441–463. DOI: 10.2307/1539358
10. SAKAE, T., NAKADA, H., LEGEROS, J.P. Historical review of biological apatite crystallography. *J. Hard Tissue Biol.* (2015) 24: 111–122. DOI: 10.2485/jhtb.24.111
11. WOPENKA, T.B., PASTERIS, J.D. A mineralogical perspective on the apatite in bone. (2005) DOI: 10.1016/j.msec.2005.01.008
12. DRIESENS, F.C.M., VERBEECK, R.M.H. Biominerals. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, (1990) SN 0849352800.
13. TERUEL, J.D.D., ALCOLEA, A., HERNANDEZ, A., RUIZ, A.J.O. Comparison of chemical composition of enamel and dentine in human, bovine, porcine and ovine teeth. *Arch. Oral Biol.* (2015) 60: 768–775. DOI: 10.1016/j.archoralbio.2015.01.014.
14. LEE, D.D., GLIMCHER, M.J. Three-dimensional spatial relationship between the collagen fibrils and the inorganic calcium phosphate crystals of pickerel (*Americanus americanus*) and herring (*Clupea harengus*) bone. *J. Mol. Biol.* (1991) 217: 487–501. DOI: 10.1016/0022-2836(91)90752-r.
15. YILMAZ, B., ALSHEMATY, A.Z., EVIS, Z. Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications. *Microchemical Journal*. (2019) 144: 443-453, ISSN 0026-265X.
16. SADAT-SHOJAI, M., KHORASANI, M.T., DINPANAH, E., JAMSHIDI, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures, *Acta Biomater.* (2013) 9: 7591–7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.

17. KOKUBO, T., KIM, H.M., KAWASHITA, M., Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials* (2003) 24: 2161–2175. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00044-9.
18. BOANINI, E., GAZZANO, M., BIGI, A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomater.* (2010) 6: 1882–1894. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.041.
19. ROOPALAKSHMI, S., RAVISHANKAR, R., BELALDAVAR, S., PRASAD, R.G.S.V., PHANI, A.R. Phani, Investigation of structural and morphological characteristic of hydroxyapatite synthesized by sol-gel process. *Mater. Today Proc.* (2017) 4: 12026–12031. DOI: 0.1016/j.matpr.2017.09.126.
20. BESHARAT, L.K., PALAIA, G., TENORE, G., MIGLIAU, G. Nano-hydroxyapatite and its applications in preventive, restorative and regenerative dentistry, a review of literature, *Ann. Stomatol.* (2014) 5: 108. PMID: PMC4252862.
21. BOOTCHANONT, A., WECHPRASIT, T., AREESAMARN, N., PHOLPROM, R., HWANGPHON, T., TEMPROM, L., KLYSUBUN, W., YIMNIRUN, R. Comparison of local structure between Mg/Mn-doped natural and synthetic hydroxyapatites by X-ray absorption spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry.* (2020) 177: 109075. ISSN 0969-806X.
22. MA, G., LIU, X.Y. *Crystal Growth.* (2009) 9:1991–1994. DOI: 10.1021/jp010671z
23. OELOVSKII, V.P., KOMLEV, V.S., BARINOV, S.M. *Inorg.Mater.* (2002) 38: 1159–11572.
24. FUNG, Y.C. *Biomechanics: Mechanical Properties of Living Tissues.* Springer-Verlag Inc. New York. (1993) 500. ISBN 978-1-4757-2257-4.
25. CHEN, B., ZHANG, T., ZHANG, J., LIN, Q., JIANG, D. Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite obtained by gel-casting process. *Ceram.Int.* (2008) 34: 359–364. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.10.021.
26. HENCH, L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic. *J.Am.Ceram.Soc.* (1991) 74:1487–1510. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x
27. KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. *J. Biomed. Mater. Res.* (2002) 62: 600–612. DOI: 10.1002/jbm.10280
28. MA, G., LIU, X. Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic. *Cryst. Growth Des.* (2009) 9: 2991–2994. DOI: 10.1021/cg900156w
29. MARKOVIC' S., FOWLER, B.O., TUNG, M.S. Preparation and comprehensive characterization of calcium hydroxyapatite reference material. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* (2004) 109: 553–568. DOI: 10.6028/jres.109.042
30. ALBREKTSSON, T., JOHANSSON, J. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. *Eur. Spine J.* (2001) 10: 96-101. DOI: 10.1007/s005860100282.
31. SUPOVA, M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review. *Ceramics International.* (2015) 41: 9203-9231. DOI:10.1016/j.ceramint.2015.03.316.
32. SADAT-SHOJAI, M., KHORASANI, M.T., DINPANAH, E., JAMSHIDI, A. Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite with Diverse Structures. *Acta Biomater.* (2013) 9: 7591–7621. DOI:10.1016/j.actbio.2013.04.012.
33. METCO, O. Material Product Data Sheet Hydroxyapatite Powders. (2018) 1–3.

34. MUHAMMAD, M.N. Co-Sr doped carbonated hydroxyapatite: A biomaterial with enhanced mechanical and bioactivity properties *J. Phys. Conf. Ser.* (2018) DOI: 10.1088/1742-6596/1082/1/012076.
35. RAMESH, S., NATASHA, A.N., TAN, C.Y., BANG, L.T., NIAKAN, A., PURBOLAKSONO, J., CHANDRAN, H., CHING, C.Y., RAMESH, S., TENG, W.D. Characteristics and properties of hydroxyapatite derived by sol-gel and wet chemical precipitation methods, *Ceram.Int.* (2015) 41: 10434–10441.
36. PRABAKARAN, K., RAJESWARI, S. Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template. *Spectrochim.Acta. A:Mol.Biomol.Spectrosc.* (2001) 74: 1127–1134. DOI: 10.1016/j.saa.2009.09.021.
37. DOROZHKIN, S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials.* (2010) 31: 1465–1485. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.050.
38. BERNARD, L., FRECHE, M., LACOUT, J.L., BISCANS, B. Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature – influence of purity of the raw material, *Powder Technol.* (1999) 103: 19–25. DOI: 10.1016/S0032-5910/2899/2900009-1.
39. SAFRANOVA, T.V., SHEKHIREV, M.A., PUTLYAEV, V.I. Hydroxyapatite- based ceramic materials prepared using solutions of different concentrations. *Inorg. Mater.* (2007) 43: 901–909. ISSN 0020-1685.
40. WU, S.C., HSUA, S.K., CHANG, Y.C., HO, W.F. Effects of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from eggshell powders. *Ceram.Int.* (2015) 41: 10718–10724. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.12.002>.
41. RAHAMAN, M., RAHAMAN, M.N. *Ceramic Processing.* (2006) ISBN 9780824709884.
42. WU, V.M., USKOVIC, V. Waiting for  $\alpha\pi\alpha\omega$ : 250 Years later, *Found. Sci.* 24 (2019) 4: 617–640.
43. USKOVIC, V. The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite. *RSC Adv.* (2015) 5: 36614–36633. DOI: 10.1039/C4RA17180B.
44. USKOVIC, V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? *Ceramics International.* (2020) 46: 11443–11465. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.001.
45. KOKUBO, T. Bioceramics and Their Clinical Applications. *CRC Press.* Cambridge. (2008) ISBN: 9781845694227.
46. DOROZHKIN, S.V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* (2010) 31: 1465–1485. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.050.
47. EVIS, Z., WEBSTER, T.J. Nanosize hydroxyapatite: doping with various ions. *Adv.Appl. Ceram.* (2011) 110: 311–321. DOI: 10.1179/1743676110y.0000000005.
48. LEGEROS, R.Z., BROWN, B., CONSTANTZ, P.W. Biological and synthetic apatites. *Hydroxyapatite Relat. Mater.* CRC Press. (1994) 3–28. ISBN 9780849347504.
49. YILMAZA, B., ALSHEMARYB, A.Z., EVIS, Z. Co-doped hydroxyapatites as potential materials for biomedical applications. *Microchemical Journal.* (2019) 144: 443–453. DOI: 10.1016/j.microc.2018.10.007.

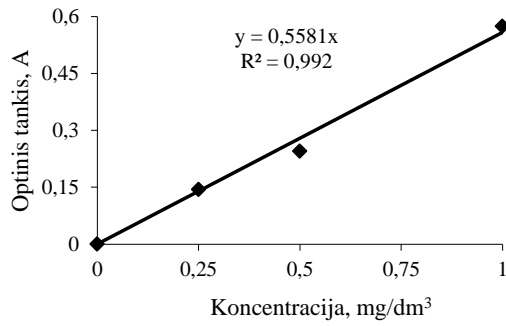
50. MARTIN, R.I., BROWN, P.W. Aqueous formation of hydroxyapatite. *J. Biomed. Mater. Res.* (1997) 35: 299–308. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.001.
51. IBRAHIM, D.M., MOSTAFA, A.A., KOROWASH, S.I. Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites. *Chem. Cent. J.* (2011) 5: 74. DOI: 10.1186/1752-153X-5-74.
52. BADRAN, H., YAHIA, I.S., HAMDY, M.S., AWWAD, N.S. Lithium-doped hydroxyapatite nano-composites: synthesis, characterization, gamma attenuation coefficient and dielectric properties. *Radiat. Phys. Chem.* (2017) 130: 85–91. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101981.
53. VENKATASUBBU, G., RAMASAMY, S., RAMAKRISHNAN, V., KUMAR, J. Nanocrystalline hydroxyapatite and zinc-doped hydroxyapatite as carrier material for controlled delivery of ciprofloxacin. *3 Biotech.* (2011) 1: 173–186. DOI: 10.1007/s13205-011-0021-9.
54. BRETANA, R.M.G., GUERRA-LOPEZ, J.R., SENA, L.A. An overview on biological effects of trace-element in substituted calcium phosphates. *IFMBE Proceedings*. Colombia. (2016) 60: 78–81. DOI: 10.1016/j.jtemb.2012.03.017.
55. CHEN, W., OH, S., PONG, S., OH, N., LIU, Y., COURTNEY, H.S., APPLEFORD, M., ONG, J.L. *J. Biomed. Mater. Res.* (2007) 82: 899–906.
56. LEGEROS, R.Z., LEGEROS, J.P. Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: bioactive glasses and elastomeric composites. *An Introduction to Bioceramics*. Singapore. (2012) 139–180. DOI: 10.1186/2194-0517-1-2.
57. YUAN, Q., WU, J., QIN, C., XU, A., ZHANG, Z., LIN, Y., YUAN, Z., REN, X., ZHANG, P. One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* (2017) 199: 122–130. <https://doi.org/10.1063/1.5114584>.
58. KAYGILI, O., KESER, S. Sol-gel synthesis and characterization of Sr/Mg, Mg/Zn and Sr/Zn co-doped hydroxyapatites. *Mater. Lett.* (2015) 141: 161–164. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.078.
59. USALA, I., SEVERCAN, F., TEZCANERA, A., EVISA, Z. Co-doping of hydroxyapatite with zinc and fluoride improves mechanical and biological properties of hydroxyapatite. *Materials International*. (2014) 24: 340-49.
60. LIDWELL, O.M., LOWBURY, E.J., WHYTE, W., BLOWERS, R., STANLEY, S.J., LOWE, D. Infection and sepsis after operations for total hipor knee-joint replacement: influence of ultra clean air, prophylactic antibiotics and other factors. *J. Hyg.* (1984) 93: 505–529. DOI: 10.1017/s0022172400065098.
61. KORAI, H. Current situation and future of inorganic antimicrobial agent. *J. Inorg. Mater. Jpn.* (1999) 6: 428–436. DOI: 10.2147/IJN.S121956.
62. KRASIMIR, V., JESSICA, C., HANS, G.J. *Hans, Expert. Rev. Med. Devices.* (2009) 6: 553–567. DOI: 10.1016/S0140-6736(09)62001-8.
63. JENNY, F. *Drug Resist. Updat.* (2011) 14: 125–139. DOI: 10.1016/j.drug.2005.04.006.
64. LI, Y., HO, J., OOI, P.C. *Mater. Sci. Eng.* (2010) 30: 1137–1144. DOI: 10.1016/j.jot.2021.03.003.
65. MAHENDRA, R., ALKA, Y., ANIKET, G. *Biotechnol. Adv.* (2009) 27: 76–83. DOI: 10.1007/s40089-014-0133-4.
66. BOOTCHANONT, A., WECHPRASIT, A., AREESAMARN, N., PHOLPROM, R., HWANGPHON, T., TEMPROM, L., AMONPATTARATKIT, P., KLYSUBUNM W., YIMNIRUNG, R. Comparison of local structure between Mg/Mn-doped natural and synthetic

- hydroxyapatite by X-ray absorption spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry* (2020) DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109075.
67. JONES, C.M., HOEK, E.M.V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanoparticle Res.* (2010) 12: 1531–1551. DOI: 10.1007/s11051-010-9900-y.
  68. RAUF KHAN, S., ALI, S., ZAHRA, G., JAMIL, S., RAMZAN, M. Synthesis of Monetite Micro Particles from Egg Shell Waste and Study of its Environmental Applications: Fuel Additive and Catalyst. *Chemical Physics Letters* (2020) 42: 1531-1551 DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137804.
  69. PRADO, M.H., SILVA, D., LIMA, J.H.C., SOARES, G.A., ELIAS, C.N., ADRADEA, M.C., BEST, S.M., GIBSON, I.R. Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium. (2001) 137: 270-276. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)01125-7.
  70. TAMIMI, F., NIHOANNEN, D., EIMAR, H., SHEIKG, Z., KOMAROVA, S., BARRALET, J. The effect of autoclaving on the physical and biological properties of dicalcium phosphate dihydrate bioceramics: Brushite vs. monetite. *Acta Biomater.* (2012) 8: 3161-9. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.04.025.
  71. BOHNER, M., GBURECK, U. Thermal reactions of brushite cements. *J Biomed MaterRes.* (2008) 84B: 375–85. DOI: 10.1002/jbm.b.30881.
  72. ABERG, J., BRISBY, H., HENRIKSSON, H.B., LINDAHL, A., THOMSEN, P., ENGQVIST, H. Premixed acidic calcium phosphate cement: characterization of strength and microstructure. *J Biomed Mater Res.* (2010) 93B: 436–41. DOI: 10.1002/jbm.b.31600.
  73. ALSHAAER, M., CUYPERS, H., RAHIER, H., WASTIELS, J. Production of monetite-based inorganic phosphate cement (M-IPC) using hydrothermal post curing (HTPC). *Cement and Concrete Res.* (2011) 41 :30–7. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.002.
  74. TAMIMI, F., TORRES, J., GBURECK, U., LOPEZ-CABARCOS, E., BASSET, D.C., ALKHRAISAT, M.H. Craniofacial vertical bone augmentation: a comparison between 3D printed monolithic monetite blocks and autologous onlay grafts in the rabbit. *Biomaterials.* (2009) 30: 6318–26. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.07.049.
  75. TAMIMI, F., TORRES, J., BASSET, D., BARRALET, J., COBARCOS, E.L. Resorption of monetite granules in alveolar bone defects in human patients. *Biomaterials.* (2010) 31: 2762–9. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.039.
  76. TAS, A.C. Monetite (CaHPO<sub>4</sub>) Synthesis in Ethanol at Room Temperature. *Journal of the American Ceramic Society.* (2009) 92: 2907-2912. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03351.x
  77. MOTAMENI, A., ALSHEMARY, A.M., EVIS, Z. A review of synthesis methods, properties and use of monetite cements as filler for bone defects. *Ceramics International.* (2021) 47: 13245-13256, ISSN 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.240.

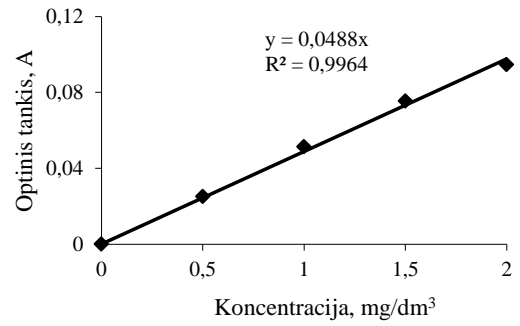


## Priedai

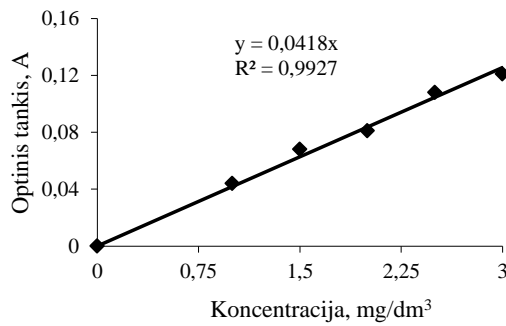
**1 priedas.** Gradavimo grafikai  $\text{Co}^{2+}$  (a),  $\text{Fe}^{3+}$  (b),  $\text{Zn}^{2+}$  (c) ir  $\text{Cu}^{2+}$  (d) jonų koncentracijoms apskaičiuoti



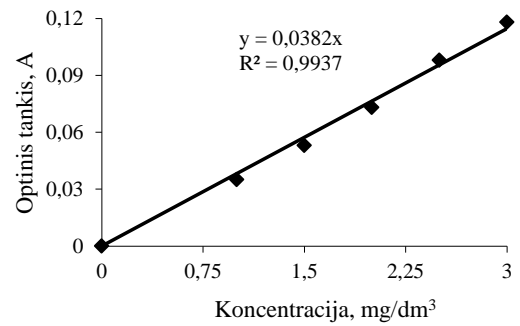
a



b



c



d

**2 priedas.** Matematinis adsorbcijos metu gautų duomenų apdorojimas

**1 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 3,881                   | 3,983 | 3,933 | 3,933          | 0,0026  | 1,297   | 0,0732  | 3,859         | 4,006            |
| 1                       | 3,99                    | 3,924 | 3,952 | 3,392          | 0,001097  | 0,838   | 0,0475  | 3,978         | 3,955            |
| 3                       | 3,603                   | 3,615 | 3,648 | 3,622          | 0,000543  | 0,644   | 0,0334  | 3,588         | 3,655            |
| 5                       | 3,316                   | 3,359 | 3,322 | 3,333          | 0,000542  | 0,699   | 0,0334  | 3,365         | 3,298            |
| 10                      | 3,172                   | 3,176 | 3,192 | 3,18           | 0,0001  | 0,333   | 0,0152  | 3,165         | 3,195            |
| 15                      | 3,13                    | 3,14  | 3,139 | 3,136          | 3,03·10 <sup>-5</sup>   | 0,175   | 0,0079  | 3,128         | 3,144            |
| 30                      | 3,34                    | 3,337 | 3,306 | 3,327          | 0,000354  | 0,565   | 0,0270  | 3,300         | 3,355            |
| 60                      | 3,45                    | 3,499 | 3,49  | 3,479          | 0,00068   | 0,745   | 0,0374  | 3,440         | 3,510            |

**2 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 0,752                   | 0,757 | 0,760 | 0,756          | 1,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,534   | 0,0058  | 0,75          | 0,762            |
| 1                       | 2,231                   | 2,274 | 2,252 | 2,25           | 0,00046   | 0,954   | 0,03  | 2,22          | 2,283            |
| 3                       | 1,062                   | 1,093 | 1,094 | 1,083          | 0,00033   | 1,679   | 0,026   | 1,057         | 1,10             |
| 5                       | 1,395                   | 1,416 | 1,426 | 1,412          | 0,00025   | 1,12  | 0,0227  | 1,389         | 1,435            |
| 10                      | 0,712                   | 0,737 | 0,751 | 0,733          | 0,00039   | 2,694   | 0,0283  | 0,705         | 0,761            |
| 15                      | 0,824                   | 0,839 | 0,843 | 0,835          | 0,0001  | 1,19  | 0,014   | 0,82          | 0,849            |
| 30                      | 1,574                   | 1,626 | 1,617 | 1,606          | 0,00077   | 1,73  | 0,039   | 1,566         | 1,645            |
| 60                      | 1,192                   | 1,229 | 1,240 | 1,22           | 0,00063   | 2,06  | 0,036   | 1,184         | 1,256            |

**3 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 0,528                   | 0,542 | 0,544 | 0,538          | 7,6·10 <sup>-5</sup>  | 1,620   | 0,0125  | 0,525         | 0,550            |
| 1                       | 1,069                   | 1,080 | 1,093 | 1,080          | 0,000144  | 1,111   | 0,0172  | 1,063         | 1,098            |
| 3                       | 0,798                   | 0,809 | 0,820 | 0,809          | 0,000121  | 1,359   | 0,0157  | 0,793         | 0,825            |
| 5                       | 0,621                   | 0,624 | 0,629 | 0,625          | 1,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,647   | 0,0058  | 0,618         | 0,630            |
| 10                      | 0,220                   | 0,219 | 0,214 | 0,217          | 1,03·10 <sup>-5</sup>   | 1,477   | 0,0046  | 0,213         | 0,222            |
| 15                      | 0,565                   | 0,568 | 0,569 | 0,567          | 4,33·10 <sup>-6</sup>   | 0,366   | 0,0029  | 0,564         | 0,570            |
| 30                      | 0,964                   | 0,936 | 0,924 | 0,941          | 0,000421  | 2,180   | 0,0294  | 0,911         | 0,970            |
| 60                      | 0,862                   | 0,882 | 0,882 | 0,875          | 0,000133  | 1,319   | 0,0165  | 0,858         | 0,892            |

**4 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamio parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|--|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |  |               |                  |
| 0,5                     | 5,789                   | 5,826 | 5,876 | 5,830          | 0,00190   | 0,745   | 0,0626   | 5,767         | 5,893            |
| 1                       | 5,774                   | 5,826 | 5,847 | 5,816          | 0,00141   | 0,646   | 0,0539   | 5,762         | 5,869            |
| 3                       | 5,571                   | 5,606 | 5,610 | 5,596          | 0,00046   | 0,383   | 0,0307   | 5,565         | 5,626            |
| 5                       | 6,646                   | 6,682 | 6,571 | 6,633          | 0,0032  | 0,854   | 0,0813   | 6,552         | 6,714            |
| 10                      | 5,785                   | 5,820 | 5,851 | 5,819          | 0,00109   | 0,567   | 0,0474   | 5,771         | 5,866            |
| 15                      | 4,654                   | 4,686 | 4,719 | 4,686          | 0,001056  | 0,694   | 0,0466   | 4,639         | 4,733            |
| 30                      | 1,995                   | 1,995 | 2,007 | 1,999          | 4,8·10 <sup>-5</sup>  | 0,346   | 0,0099   | 1,989         | 2,009            |
| 60                      | 4,667                   | 4,711 | 4,736 | 4,705          | 0,0012  | 0,743   | 0,0501   | 4,655         | 4,755            |

**5 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamio parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|--|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |  |               |                  |
| 0,5                     | 0,749                   | 0,764 | 0,67  | 0,76           | 9,73·10 <sup>-5</sup>   | 1,297   | 0,0142   | 0,746         | 0,775            |
| 1                       | 1,013                   | 1,045 | 1,058 | 1,0387         | 0,0005  | 2,2297  | 0,033  | 1,005         | 1,0718           |
| 3                       | 2,314                   | 2,353 | 2,365 | 2,344          | 0,00071   | 1,137   | 0,038  | 2,306         | 2,382            |
| 5                       | 1,400                   | 1,412 | 1,423 | 1,417          | 0,00013   | 0,815   | 0,0165   | 1,395         | 1,428            |
| 10                      | 1,876                   | 1,910 | 1,953 | 1,913          | 0,0015  | 2,017   | 0,055  | 1,857         | 1,968            |
| 15                      | 0,311                   | 0,317 | 0,333 | 0,319          | 9,433·10 <sup>-5</sup>  | 3,042   | 0,0139   | 0,305         | 0,333            |
| 30                      | 1,628                   | 1,668 | 1,706 | 1,667          | 0,0015  | 2,339   | 0,0559   | 1,611         | 1,723            |
| 60                      | 1,615                   | 1,639 | 1,664 | 1,639          | 0,0006  | 1,494   | 0,0351   | 1,604         | 1,6744           |

**6 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamio parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|--|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |  |               |                  |
| 0,5                     | 0,432                   | 0,420 | 0,424 | 0,425          | 3,73·10 <sup>-5</sup>   | 1,436   | 0,0087   | 0,416         | 0,434            |
| 1                       | 0,206                   | 0,210 | 0,217 | 0,211          | 3,1·10 <sup>-5</sup>  | 2,638   | 0,0079   | 0,203         | 0,219            |
| 3                       | 0,462                   | 0,451 | 0,462 | 0,458          | 4,03·10 <sup>-5</sup>   | 1,385   | 0,0091   | 0,449         | 0,467            |
| 5                       | 0,142                   | 0,139 | 0,145 | 0,142          | 9·10 <sup>-6</sup>  | 2,113   | 0,0043   | 0,137         | 0,146            |
| 10                      | 0,514                   | 0,533 | 0,531 | 0,526          | 0,000109  | 1,985   | 0,0149   | 0,511         | 0,541            |
| 15                      | 0,338                   | 0,324 | 0,341 | 0,334          | 8,23·10 <sup>-5</sup>   | 2,714   | 0,0130   | 0,321         | 0,347            |
| 30                      | 0,171                   | 0,167 | 0,170 | 0,169          | 4,33·10 <sup>-6</sup>   | 1,229   | 0,0029   | 0,166         | 0,172            |
| 60                      | 0,924                   | 0,937 | 0,942 | 0,934          | 8,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,995   | 0,0133   | 0,921         | 0,947            |

**7 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 5,873                   | 5,898 | 5,973 | 5,915          | 0,002708  | 0,879   | 0,0746  | 5,840         | 5,989            |
| 1                       | 8,775                   | 8,783 | 8,834 | 8,797          | 0,001024  | 0,364   | 0,0459  | 8,751         | 8,843            |
| 3                       | 7,189                   | 7,148 | 7,253 | 7,197          | 0,0028  | 0,735   | 0,0759  | 7,121         | 7,272            |
| 5                       | 6,172                   | 6,238 | 6,252 | 6,221          | 0,001825  | 0,687   | 0,0613  | 6,159         | 6,282            |
| 10                      | 5,421                   | 5,437 | 5,415 | 5,424          | 0,000129  | 0,209   | 0,0163  | 5,408         | 5,441            |
| 15                      | 8,464                   | 8,476 | 8,486 | 8,475          | 0,000121  | 0,129   | 0,0158  | 8,459         | 8,491            |
| 30                      | 7,547                   | 7,488 | 7,486 | 7,507          | 0,001201  | 0,462   | 0,0497  | 7,457         | 7,557            |
| 60                      | 5,224                   | 5,260 | 5,296 | 5,26           | 0,001296  | 0,684   | 0,0516  | 5,208         | 5,311            |

**8 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 0,567                   | 0,614 | 0,629 | 0,603          | 0,0010  | 5,361   | 0,0464  | 0,557         | 0,649            |
| 1                       | 1,200                   | 1,245 | 1,257 | 1,234          | 0,0009  | 2,435   | 0,043   | 1,19          | 1,277            |
| 3                       | 1,456                   | 1,459 | 1,496 | 1,47           | 0,0005  | 1,515   | 0,0319  | 1,438         | 1,50             |
| 5                       | 1,476                   | 1,542 | 1,561 | 1,526          | 0,0019  | 2,922   | 0,0639  | 1,46          | 1,59             |
| 10                      | 1,337                   | 1,381 | 1,410 | 1,376          | 0,00135   | 2,671   | 0,0527  | 1,323         | 1,428            |
| 15                      | 0,964                   | 0,942 | 0,981 | 0,962          | 0,000382  | 2,0318  | 0,028   | 0,934         | 0,99             |
| 30                      | 0,923                   | 0,935 | 0,981 | 0,9463         | 0,000937  | 3,235   | 0,0439  | 0,90          | 0,99             |
| 60                      | 0,844                   | 0,864 | 0,880 | 0,863          | 0,000325  | 2,09  | 0,0258  | 0,837         | 0,888            |

**9 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos hidroksiapatitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         |                         |       |       |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 3,730                   | 3,765 | 3,809 | 3,768          | 0,001567  | 1,051   | 0,0568  | 3,711         | 3,825            |
| 1                       | 1,201                   | 1,130 | 1,089 | 1,14           | 0,003211  | 4,971   | 0,0813  | 1,058         | 1,222            |
| 3                       | 0,657                   | 0,656 | 0,632 | 0,648          | 0,0002  | 2,183   | 0,0203  | 0,628         | 0,668            |
| 5                       | 2,850                   | 2,906 | 2,917 | 2,891          | 0,001291  | 1,243   | 0,0516  | 2,839         | 2,943            |
| 10                      | 0,852                   | 0,866 | 0,850 | 0,856          | 7,6·10 <sup>-5</sup>  | 1,018   | 0,0125  | 0,844         | 0,868            |
| 15                      | 0,994                   | 1,007 | 0,964 | 0,988          | 0,000486  | 2,231   | 0,0316  | 0,957         | 1,019            |
| 30                      | 0,815                   | 0,784 | 0,811 | 0,803          | 0,000284  | 2,099   | 0,2419  | 0,779         | 0,827            |
| 60                      | 0,366                   | 0,397 | 0,405 | 0,389          | 0,000424  | 5,291   | 0,0295  | 0,359         | 0,418            |

**10 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 3,390                   | 3,445 | 3,501 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 3,390                   | 3,445 | 3,501 | 3,445          | 0,00308   | 1,610   | 0,0796  | 3,366         | 3,525            |
| 1                       | 4,942                   | 5,133 | 5,062 | 5,046          | 0,00932   | 1,913   | 0,1385  | 4,907         | 5,184            |
| 3                       | 4,732                   | 4,746 | 4,713 | 4,730          | 0,000274  | 0,350   | 0,0237  | 4,706         | 4,754            |
| 5                       | 2,920                   | 2,931 | 2,916 | 2,922          | 6,03·10 <sup>-5</sup>   | 0,266   | 0,0111  | 2,911         | 2,933            |
| 10                      | 5,409                   | 5,426 | 5,434 | 5,423          | 0,000163  | 0,235   | 0,0183  | 5,405         | 5,441            |
| 15                      | 4,760                   | 4,924 | 4,913 | 4,866          | 0,008404  | 1,884   | 0,1315  | 4,734         | 4,997            |
| 30                      | 4,278                   | 4,372 | 4,435 | 4,362          | 0,006242  | 1,811   | 0,1133  | 4,248         | 4,475            |
| 60                      | 3,306                   | 3,385 | 3,380 | 3,357          | 0,00196   | 1,317   | 0,0635  | 3,294         | 3,420            |

**11 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 2,093                   | 2,120 | 2,144 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 2,093                   | 2,120 | 2,144 | 2,119          | 0,00065   | 1,204   | 0,0366  | 2,0824        | 2,155            |
| 1                       | 1,289                   | 1,323 | 1,345 | 1,319          | 0,000796  | 2,139   | 0,040   | 1,278         | 1,359            |
| 3                       | 1,788                   | 1,879 | 1,890 | 1,852          | 0,003134  | 3,022   | 0,080   | 1,772         | 1,932            |
| 5                       | 2,022                   | 2,059 | 2,049 | 2,0433         | 0,000366  | 0,937   | 0,0275  | 2,016         | 2,070            |
| 10                      | 1,268                   | 1,76  | 1,299 | 1,281          | 0,000259  | 1,256   | 0,023   | 1,258         | 1,304            |
| 15                      | 1,839                   | 1,889 | 1,871 | 1,866          | 0,000641  | 1,357   | 0,036   | 1,830         | 1,90             |
| 30                      | 0,689                   | 0,700 | 0,705 | 0,698          | 6,7·10 <sup>-5</sup>  | 1,17  | 0,0117  | 0,686         | 0,709            |
| 60                      | 0,698                   | 0,713 | 0,717 | 0,709          | 0,0001  | 1,41  | 0,0144  | 0,695         | 0,724            |

**12 lentelė.** Rezultatai gauti Zn<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 1,321                   | 1,362 | 1,37  |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 1,321                   | 1,362 | 1,37  | 1,351          | 0,000691  | 1,945   | 0,0377  | 1,313         | 1,388            |
| 1                       | 1,261                   | 1,271 | 1,264 | 1,265          | 2,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,405   | 0,0074  | 1,258         | 1,273            |
| 3                       | 1,878                   | 1,902 | 1,891 | 1,890          | 0,00014   | 0,635   | 0,0172  | 1,873         | 1,907            |
| 5                       | 0,855                   | 0,847 | 0,846 | 0,849          | 2,43·10 <sup>-5</sup>   | 0,580   | 0,0070  | 0,842         | 0,856            |
| 10                      | 0,88                    | 0,879 | 0,877 | 0,878          | 2,33·10 <sup>-6</sup>   | 0,174   | 0,0022  | 0,876         | 0,880            |
| 15                      | 1,012                   | 1,012 | 1,016 | 1,013          | 5,33·10 <sup>-6</sup>   | 0,228   | 0,0033  | 1,010         | 1,016            |
| 30                      | 0,63                    | 0,637 | 0,642 | 0,636          | 3,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,947   | 0,0086  | 0,627         | 0,645            |
| 60                      | 2,09                    | 2,12  | 2,13  | 2,113          | 0,000433  | 0,985   | 0,0298  | 2,084         | 2,143            |

**13 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 2,931                   | 2,939 | 2,967 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 2,931                   | 2,939 | 2,967 | 2,946          | 0,000357  | 0,642   | 0,0271  | 2,918         | 2,972            |
| 1                       | 0,003                   | 0,031 | 0,021 | 0,018          | 0,000201  | 77,74   | 0,020   | 0,002         | 0,038            |
| 3                       | 0,659                   | 0,674 | 0,674 | 0,669          | 7,5·10 <sup>-5</sup>  | 1,295   | 0,0124  | 0,656         | 0,681            |
| 5                       | 1,404                   | 1,401 | 1,423 | 1,409          | 0,000142  | 0,846   | 0,0171  | 1,392         | 1,426            |
| 10                      | 3,227                   | 3,281 | 3,260 | 3,256          | 0,000741  | 0,836   | 0,0390  | 3,217         | 3,295            |
| 15                      | 4,976                   | 5,029 | 5,037 | 5,014          | 0,001099  | 0,661   | 0,0475  | 4,966         | 5,016            |
| 30                      | 5,692                   | 5,764 | 5,748 | 5,735          | 0,001429  | 0,659   | 0,0542  | 5,680         | 5,788            |
| 60                      | 4,857                   | 4,839 | 4,864 | 4,853          | 0,000166  | 0,265   | 0,0185  | 4,835         | 4,872            |

**14 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 4,631                   | 4,647 | 4,699 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 4,631                   | 4,647 | 4,699 | 4,659          | 0,0012  | 0,763   | 0,05  | 4,608         | 4,709            |
| 1                       | 4,498                   | 4,594 | 4,599 | 4,564          | 0,00324   | 1,247   | 0,0816  | 4,482         | 4,645            |
| 3                       | 2,064                   | 2,090 | 2,085 | 2,0797         | 0,00019   | 0,663   | 0,0198  | 2,0598        | 2,0995           |
| 5                       | 1,362                   | 1,425 | 1,469 | 1,4187         | 0,00289   | 3,79  | 0,0771  | 1,341         | 1,496            |
| 10                      | 0,613                   | 0,643 | 0,651 | 0,636          | 0,0004  | 3,15  | 0,0287  | 0,607         | 0,6644           |
| 15                      | 1,834                   | 1,900 | 1,930 | 1,888          | 0,0024  | 2,6   | 0,07  | 1,817         | 1,958            |
| 30                      | 2,301                   | 2,362 | 2,375 | 2,346          | 0,0016  | 1,684   | 0,0566  | 2,289         | 2,402            |
| 60                      | 1,996                   | 2,011 | 2,003 | 2,003          | 5,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,374   | 0,01  | 1,99          | 2,014            |

**15 lentelė.** Rezultatai gauti Co<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 2,016                   | 2,050 | 2,038 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 2,016                   | 2,050 | 2,038 | 2,035          | 0,000297  | 0,845   | 0,0247  | 2,009         | 2,059            |
| 1                       | 2,195                   | 2,198 | 2,200 | 2,197          | 6,33·10 <sup>-6</sup>   | 0,114   | 0,0036  | 2,194         | 2,201            |
| 3                       | 1,306                   | 1,301 | 1,293 | 1,3            | 4,3·10 <sup>-5</sup>  | 0,504   | 0,0094  | 1,290         | 1,309            |
| 5                       | 1,479                   | 1,490 | 1,458 | 1,476          | 0,000264  | 1,102   | 0,0233  | 1,452         | 1,499            |
| 10                      | 1,318                   | 1,334 | 1,332 | 1,328          | 7,6·10 <sup>-5</sup>  | 0,656   | 0,0125  | 1,315         | 1,340            |
| 15                      | 0,778                   | 0,785 | 0,773 | 0,778          | 3,63·10 <sup>-5</sup>   | 0,774   | 0,0086  | 0,770         | 0,787            |
| 30                      | 3,486                   | 3,577 | 3,571 | 3,544          | 0,00259   | 1,435   | 0,0730  | 3,471         | 3,617            |
| 60                      | 3,716                   | 3,697 | 3,715 | 3,709          | 0,000114  | 0,288   | 0,0153  | 3,694         | 3,725            |

**16 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 25 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 7,919                   | 7,944 | 7,959 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 7,919                   | 7,944 | 7,959 | 7,941          | 0,000408  | 0,255   | 0,0289  | 7,912         | 7,969            |
| 1                       | 8,140                   | 8,185 | 8,264 | 8,196          | 0,00394   | 0,766   | 0,0900  | 8,106         | 8,286            |
| 3                       | 7,763                   | 7,825 | 7,855 | 7,814          | 0,002201  | 0,600   | 0,0670  | 7,747         | 7,882            |
| 5                       | 7,727                   | 7,825 | 7,855 | 7,802          | 0,004481  | 0,858   | 0,0960  | 7,706         | 7,898            |
| 10                      | 8,658                   | 8,662 | 8,653 | 8,657          | 2,03·10 <sup>-5</sup>   | 0,052   | 0,00645   | 8,652         | 8,664            |
| 15                      | 6,591                   | 6,656 | 6,638 | 6,620          | 0,002214  | 0,711   | 0,0675  | 6,553         | 6,688            |
| 30                      | 6,465                   | 6,481 | 6,527 | 6,491          | 0,001036  | 0,496   | 0,0462  | 6,445         | 6,537            |
| 60                      | 5,952                   | 6,017 | 5,996 | 5,988          | 0,0011  | 0,554   | 0,0476  | 5,941         | 6,036            |

**17 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 45 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 1,547                   | 1,616 | 1,617 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 1,547                   | 1,616 | 1,617 | 1,593          | 0,00161   | 2,518   | 0,0575  | 1,536         | 1,65             |
| 1                       | 0,724                   | 0,753 | 0,759 | 0,745          | 0,00035   | 2,511   | 0,0268  | 0,718         | 0,772            |
| 3                       | 0,393                   | 0,394 | 0,398 | 0,395          | 7·10 <sup>-6</sup>  | 0,669   | 0,00379   | 0,391         | 0,399            |
| 5                       | 0,869                   | 0,905 | 0,912 | 0,895          | 0,00053   | 2,577   | 0,033   | 0,862         | 0,928            |
| 10                      | 0,890                   | 0,946 | 0,953 | 0,929          | 0,00119   | 3,714   | 0,0495  | 0,880         | 0,979            |
| 15                      | 0,882                   | 0,904 | 0,939 | 0,908          | 0,000826  | 3,165   | 0,0412  | 0,867         | 0,949            |
| 30                      | 1,121                   | 1,144 | 1,150 | 1,138          | 0,000234  | 1,345   | 0,0219  | 1,116         | 1,16             |
| 60                      | 0,918                   | 0,889 | 0,914 | 0,907          | 0,000247  | 1,733   | 0,0225  | 0,884         | 0,929            |

**18 lentelė.** Rezultatai gauti Cu<sup>2+</sup> jonų adsorbcijos monetitu 65 °C temperatūroje metu

| Adsorbcijos trukmė, min | Išmatuotos vertės, mg/l |       |       | Vidutinė vertė | Vidutinė kvadratinė atsikartojimo dispersija, S <sub>a</sub> <sup>2</sup> | Matavimų atsitiktinė paklaida, ω <sub>a</sub> % | Tiriamo parametro nustatymo tikslumas, ε <sub>a</sub> | Žemutinė riba | Aukščiausia riba |
|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------|---|---|---|---------------|------------------|
|                         | 1,262                   | 1,180 | 1,142 |                |   |   |   |               |                  |
| 0,5                     | 1,262                   | 1,180 | 1,142 | 1,195          | 0,00376   | 5,133   | 0,0879  | 1,107         | 1,283            |
| 1                       | 1,052                   | 1,044 | 1,094 | 1,063          | 0,000721  | 2,526   | 0,0385  | 1,025         | 1,102            |
| 3                       | 0,925                   | 0,919 | 0,900 | 0,915          | 0,00017   | 1,427   | 0,0187  | 0,895         | 0,933            |
| 5                       | 0,911                   | 0,909 | 0,897 | 0,906          | 5,73·10 <sup>-5</sup>   | 0,836   | 0,0109  | 0,895         | 0,916            |
| 10                      | 1,025                   | 1,060 | 1,060 | 1,048          | 0,000408  | 1,927   | 0,0289  | 1,019         | 1,077            |
| 15                      | 0,717                   | 0,736 | 0,720 | 0,724          | 0,000104  | 1,410   | 0,0146  | 0,709         | 0,739            |
| 30                      | 0,488                   | 0,454 | 0,456 | 0,466          | 0,000364  | 4,094   | 0,0274  | 0,439         | 0,4933           |
| 60                      | 2,403                   | 2,463 | 2,516 | 2,461          | 0,003196  | 2,298   | 0,0811  | 2,379         | 2,542            |