



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Laura Michailova

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

KALCIO HIDROKSIAPATITO SINTEZĖ IŠ FOSFOGIPSO

Darbo vadovas (-ė)
prof. habil. dr. Aivaras Kareiva

Vilnius 2025



VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Laura Michailova

Chemistry
Master thesis

**CALCIUM HYDROXYAPATITE SYNTHESIS FROM
PHOSPHOGYPSUM**

Scientific adviser
prof. habil. dr. Aivaras Kareiva

Vilnius 2025

TURINYS

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	5
ĮVADAS.....	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1 Fosfogipso atliekų tvarkymas ir pritaikymo perspektyvos.....	8
1.2 Kaulinio audinio struktūra ir savybių gerinimo galimybės	9
1.2.1 Kalcio svarba organizmui bei kaulų sveikatos išsaugojimui.....	9
1.2.2 Cheminė kaulinio audinio sudėtis	10
1.2.3 Kalcio hidroksiapatito biologinė reikšmė.....	10
1.3 Kalcio hidroksiapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	11
1.3.1 Kalcio hidroksiapatito struktūra ir savybės	12
1.3.2 Kalcio deficitinis hidroksiapatitas	14
1.4 Kalcio hidroksiapatito sintezės metodai.....	15
1.4.1 Zolių-gelių sintezės metodas	16
1.4.2 Hidroterminės sintezės metodas	17
1.4.3 Tirpinimo - nusodinimo sintezės metodas.....	18
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	20
2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai	20
2.2 Pirminės žaliavos paruošimas	20
2.3 Tirpinimo - nusodinimo sintezės metodas.....	20
2.4 Tyrimo metodai ir naudoti prietaisai.....	21
2.4.1 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)	21
2.4.2 Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR).....	21
2.4.3 Termogravimetrinė ir diferencialinė skenuojanti kalorimetriją (TG-DSC)	22
2.4.4 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)	22
2.4.5 Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDX)	22
2.4.6 Brunauer-Emmett-Teller analizė (BET).....	22
2.4.7 Rentgeno fluorescencinė spektroskopija (XRF).....	23
2.4.8 Atominės absorbcijos spektroskopija (AAS)	23

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	24
3.1 Fosfogipso mėginių charakterizavimas	24
3.1.1 Termogravimetrinė analizė.....	24
3.1.2 Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR).....	26
3.1.3 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)	27
3.1.4 Elementinė analizė (EDX, XRF, AAS).....	30
3.1.5 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM).....	31
3.1.6 Specifinio paviršiaus ploto analizė (BET).....	33
3.2 Kalcio hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso tirpinimo - nusodinimo metodu.....	35
3.2.1 Sintezės produktų fazinio grynumo įvertinimas XRD analizės metodu.....	36
3.2.2 Funkcinių grupių identifikavimas FTIR spektroskopijos metodu.....	41
3.2.3 Paviršiaus morfologijos SEM tyrimai	42
3.2.4 Savitojo paviršiaus ploto ir poringumo BET analizė.	45
3.2.5 Sintezės produktų cheminės analizės (EDX) rezultatai.....	48
IŠVADOS	53
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	54
SANTRAUKA	57
SUMMARY	58

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

AAS – atominės absorbcijos spektroskopija

α -TCP – α -trikalčio fosfatas

BET – Brunauer-Emmett-Teller analizė

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CDHA – kalcio deficitinis hidroksiapatitas

CCD – krūvinės sąsajos įtaiso detektorius

CHA – kalcio hidroksiapatitas

Ca/P – kalcio ir fosforo jonų santykis junginyje

EDX – Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija

FG – fosfogipsas

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

HA – hidroksiapatitas

RF – angl. Radio Frequency

SEM – Skenuojanti elektroninė mikroskopija

TCP – trikalčio fosfatas

TG - DSC – Termogravimetrinė ir diferencialinė skenuojanti kalorimetrijos analizė

WD-XRF – bangos ilgio dispersijos rentgeno fluorescencinę spektroskopija

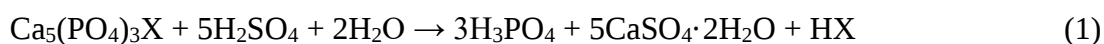
XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

XRF – Rentgeno fluorescencinę spektroskopija

IVADAS

Šiuolaikiniame pasaulyje didėjant oro užterštumui bei kitoms globalinėms krizėms vis labiau aptariamais būdais, kaip apsaugoti aplinką ir mažinti pastebimą atliekų susidarymo šuolį. Kadangi atliekos susidaro įvairiose žemės ūkio ir pramonės srityse, Europos Sąjungos šalyse atliekų tvarkymo principus numato teisės aktai, kurie įpareigoja įmones diegti metodus, mažinančius atliekų susidarymą, skatina perdirbti ar paversti žaliava naujiems produktams pagaminti [1].

Protingi turimų išteklių panaudojimai yra vienas svarbiausių visų šalių plėtros garantų, kurie ne tik didina šalies žinomumą užsienio šalyse, bet ir užtikrina saugesnę aplinką ateityje. Ne išimtis yra ir Lietuvoje įmonės „Lifosa“, įsikūrusios Kėdainiuose, fosforo rūgšties gamybos metu susidaranti fosfogipso atliekos. Pati įmonė specializuojasi fosforo trąšų - diamonio fosfato, monokalcio fosfato, amonio fosfato - gamyboje [2]. Įmonė iš apatitų sintetina fosforo rūgštį, kurią vėliau panaudoja tolesniame trąšų gamybos procese [3]. Vykstanti reakcija, kurios metu susidaro šalutinis produktas fosfogipsas yra ši:



Čia X gali būti Br, Cl, OH ir F [3].

Ir nors teigiama, kad šios atliekos nepavojingos ir nei žmonėms, nei aplinkai nekelia konkrečios žalos, susiduriama su esmine problema - didžiuliai, apie 45 milijonų tonų, fosfogipso atliekų kiekiai, kurie suformavo kelis kilometrus besitęsiančias kalvas, o jų aukštis siekia iki 80 metrų.

Siekiant išspręsti šią problemą, visame pasaulyje fosfogipsas panaudojamas žemės ūkyje, nuotekų valyme, cemento pramonėje, tiesiant kelius ir grybų auginime [3-10]. Vis dėlto ieškomi ir nauji būdai, kaip būtų galima pritaikyti šią žaliavą.

Šio magistrinio darbo tikslas - dar kartą išanalizuoti ir visapusiškai apibūdinti fosfogipso atliekas, surinktas iš skirtingų fabriko sąvartyno vietų, įvairiais fizikiniais bei cheminiais tyrimo metodais, ir iš šios atliekos susintetinti aukštos kokybės ir mažų gamybos sąnaudų reikalaujantį kalcio hidroksiapatitą, kuris gali būti panaudojamas gaminant dirbtinių kaulų implantus.

Svarbu paminėti, jog kalcio hidroksiapatitas gali būti sintetinamas įvairiais būdais: zolių-gelių, kietafazių reakcijų, hidroterminiu, nusodinimo metodais. Šiame darbe kalcio hidroksiapatitui sintetinti iš fosfogipso atliekų buvo pasirinktas tirpinimo - nusodinimo metodas, kuris yra paprastas ir pakankamai efektyvus sintezės metodas. Šio proceso metu galima lengvai kontroliuoti terpės pH, temperatūrą, koncentraciją bei kitas sąlygas ar sintezės parametrus. Todėl galima gana lengvai susintetinti pageidaujamo kristališkumo produktą [10].

Darbo tikslui įgyvendinti buvo iškelti šie pagrindiniai uždaviniai:

- 1) Šiuolaikiniais tyrimo metodais apibūdinti fosfogipso atliekas, surinktas iš skirtingų Kėdainių įmonės „Lifosa“ sąvartyno vietų;

- 2) Pirmą kartą tirpinimo - nusodinimo metodu susintetinti kalcio hidroksiapatitą iš fosfogipso atliekų;
- 3) Optimizuoti kalcio hidroksiapatito gavimo iš fosfogipso atliekų sintezės parametrus;
- 4) Ištirti susintetinto kalcio hidroksiapatito fazinį grynumą, struktūrinius ir morfologinius ypatumus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Fosfogipso atliekų tvarkymas ir pritaikymo perspektyvos

Fosfogipsas - tai gamybinė atlieka, gaunama kaip šalutinis produktas gaminant fosforo rūgštį - tarpinį produktą fosfatinių trąšų gamyboje. Nedideliais kiekiais gali būti aptinkamas ir gamtoje, tačiau dažniausiai yra išgaunamas iš kalcio fosfato (apatito) rūdos [3]. Pasaulyje kasmet šios atliekos pagaminama apie 300 milijonų tonų, iš kurių 58 % yra saugomi, 28 % išleidžiami į pakrantės vandenį, o tik 14 % perdirbami [11]. Lietuvoje 1984 m. įmonei „Lifosa“ pradėjus gaminti ortofosforo rūgštį, fosfogipso atliekų sankaupos smarkiai išaugo, papildant jas keliomis dešimtimis milijonų tonų [4-9].

Įmonėje „Lifosa“ dėl technologinių ir ekonominių priežasčių saugoti fosfogipso atliekas šlapiuoju metodu buvo žymiai paprasčiau - tokiomis sąlygomis galėdavo susidaryti dihidrato ($n = 2$) arba pushidračio ($n = 0.5$) kalcio sulfato fazės [12]. Tokia technologinė atlieka, kurios formulė $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gali būti panaudota statybinių medžiagų gamybai. Jos panaudojimas leidžia ne tik taupyti kitų statybinių žaliavų panaudojimą, bet ir padeda spręsti jau vis dažniau aptarinėjamus aplinkosauginius klausimus. Svarbu paminėti, jog apatitinėse žaliavose paprastai būna įvairių priemaišų, tai ir fosfogipse gali likti nesureagavusi fosfatinė žaliava, retųjų žemės elementų druskų ar netgi radioaktyvių priemaišų [12]. Tokios priemaišos turi įtakos skirtingų kalcio sulfato atmainų susidarymui, tirpimo procesams, kristalų morfologijai/dydžiui ir cheminėms bei fizikinėms savybėms [13], o tai apsunkina jų panaudojimą statybinėje pramonėje, kadangi reikalauja papildomų investicijų apdorojimo ir valymo procesuose.

Lietuvoje labiausiai išvystyti moksliniai tyrimai orientuojasi į fosfogipso pramoninių atliekų, kaip gipsinių rišamųjų medžiagų, panaudojimą statybose. Mokslininkai pasiekė didelę pažangą tyrimuose, siekdami pašalinti ir nukenksminti fosfogipse esančias priemaišas, kad vėliau jis būtų panaudotas kaip statybinė žaliava. Tyrimų metu mokslininkai nustatė, jog geriausi būdai nukenksminti fosfogipse esančias priemaišas yra: fosfogipso plovimas vandeniu [14]; priedų panaudojimas prieš fosfogipso dehidrataciją [15]; neutralizavimas kalkių suspensijoje [16]. Tokie eksperimentai parodė, jog nukenksminus esančias priemaišas, pramoninė atlieka pasižymi geromis rišamosiomis savybėmis, kurios gali būti naudojamas cemento gamyboje, keraminiuose gaminiuose bei prisidėti prie taršos mažinimo sprendimų.

Nors fosfogipsas dažniausiai perdirbamas kaip cementinė medžiaga, yra ir kitų būdų, kaip ši atlieka gali būti panaudojama. Dauguma tyrimų yra orientuota į žemės ūkį, kadangi fosfogipsas turi naudingų savybių dirvožemiui, vandeniui ir augalams. Mokslininkai, šias sukauptas atliekas panaudoję žemės rekultivacijai atstatyti, pastebėjo, jog jų įterpimas pagerina žemės lankstumą bei

sumažina tirpiųjų sunkiųjų metalų, tokių kaip cinkas ir varis, koncentraciją dirvožemyje, taip skatinant geresnį jų pasisavinimą augaluose [17]. Buvo nustatyta, kad dėl sudėtyje esančių kalcio, fosforo ir sieros elementų, kai kurie augalai, tokie kaip ryžiai ar kviečiai, pasisavina daugiau maistinių medžiagų, kurios daro įtakos derliaus padidėjimui [17]. Nors fosfogipsas turi daug privalumų, jo panaudojimas kelia tam tikrų abejonių dėl jo cheminės sudėties. Galimi pavojingi ar radioaktyvūs elementai, tokie kaip radis - 226 ir toris - 232, kurie sukelia riziką ilginiui kaupdamiesi augaluose ar dirvožemyje [18]. Vis dėlto, tyrimai rodo, jog naudojamos atliekos dažniausiai neviršija maksimaliai leistinos pavojingų elementų koncentracijos dirvožemyje ar augaluose [17]. Tai labai priklauso nuo gamyboje naudojamos uolieninės prigimties žaliavos, todėl tinkamai valdant ir kontroliuojant visus saugumo reikalavimus, fosfogipso atlieka kaip antrinė žaliava gali prisidėti prie tvaraus vystymo ir tolesnės plėtos žemės ūkio srityje.

Ieškoma ir naujų fosfogipso panaudojimo sričių, pavyzdžiui, iš fosfogipso atliekų gauti kalcio hidroksiapatitą. Hidroksiapatito sintezė turi dvigubą naudą - atliekos yra perdirbamos į naują produktą, o pats hidroksiapatitas gali būti pritaikomas nuotekų valymui nuo nepageidaujamų priemaišų, kadangi turi puikias adsorbcines savybes bei gali dalyvauti jonų mainų reakcijose. Pavyzdžiui, gali adsorbuoti užterštuose rezervuaruose bei dirvožemiuose sunkiuosius metalus, tokius kaip varis ar švinas, dažus ar netgi organinius teršalus [18]. Kalcio hidroksiapatitas dėl savo biosuderinamumo ir tapatumo su natūraliu kauliniu audiniu yra naudojamas ir medicinoje. Jis plačiai taikomas dantų protezavimui ir kaulų implantų padengimui. Tokios galimybės atveria pramoninę fosfogipso atlieką panaudoti ne tik apsaugant gamtą nuo užteršimo ir gražesnio kraštovaizdžio atkūrimo, bet ir kaip potencialų pirmtaką sintetinant aukštos kokybės biokeraminę medžiagą.

1.2 Kaulinio audinio struktūra ir savybių gerinimo galimybės

1.2.1 Kalcio svarba organizmui bei kaulų sveikatos išsaugojimui

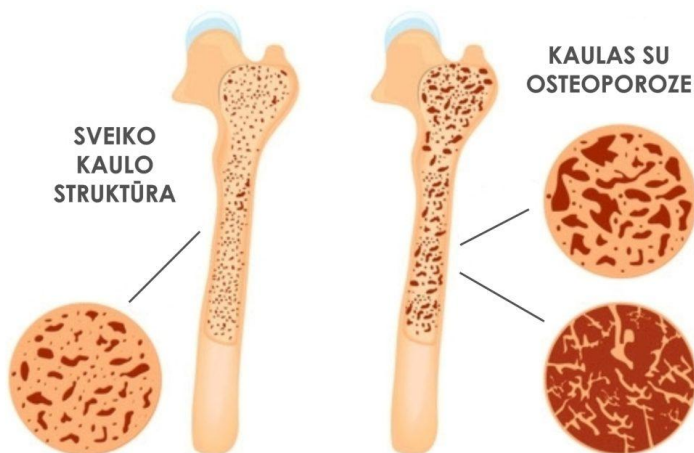
Kalcis žmogaus organizme atlieka ne tik esmines funkcijas - raumenų susitraukimo, hormonų bei fermentų sekrecijos ir nervinių signalų perdavimo [19], bet yra pagrindinis kaulų ir dantų struktūrinis elementas, lemiantis jų atsparumą, tvirtumą bei biomechanines savybes. Kaulų masės formavimasis jauname amžiuje ir pakankamas kalcio bei vitamino D vartojimas yra esminiai veiksniai, užtikrinantys ilgalaikę kaulų sveikatą ir stiprumą [20]. Visgi, senėjant daugeliui žmonių atsiranda poreikis atkurti kaulinį audinį.

1.2.2 Cheminė kaulinio audinio sudėtis

Kaulo struktūra yra heterogeniška ir anizotropinė, kuri susideda iš organinių (~40 %) ir neorganinių (~60 %) junginių. Organiniai komponentai yra kolagenas, glikoproteinai, proteoglikanai ir sialoproteinai, kurie suteikia kauliniam audiniui lankstumo, pagerina mechanines savybes. Neorganinėje dalyje yra dideli kalcio ir fosfato kiekiai, kurių didžiausią dalį sudaro kalcio hidroksiapatitas ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Taip pat randama ir kitų mineralinių fazių, tokių kaip kalcio vandenilio fosfatas (CaHPO_4), trikalcio fosfatas (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dikalcio heptaoksodifosfatas ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) bei amorfinė kalcio fosfato forma. Fosfatai suteikia kaulams tvirtumo ir atsparumo lūžiams [21].

1.2.3 Kalcio hidroksiapatito biologinė reikšmė

Apie 70 % žmogaus kaulo neorganinės dalies sudaro kalcio hidroksiapatitas, kuris suteikia kaulams mechaninį atsparumą ir vientisumą. Tačiau su amžiumi kaulinio audinio metabolizmas kinta – mažėja ląstelių aktyvumas, dėl to prarandama kaulų masė, o tai reikšmingai padidina kaulų lūžio riziką (žr. 1 pav.) [22].



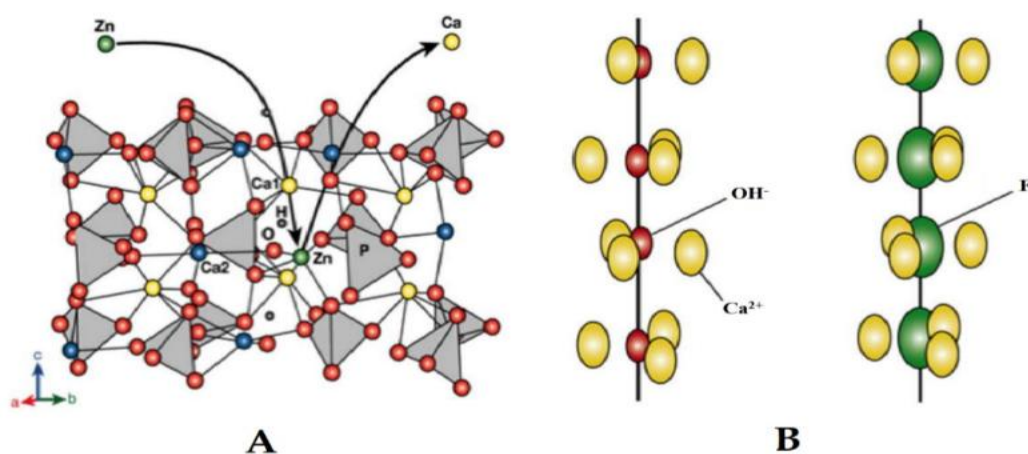
1 pav. Sveiko ir paveikto osteoporozės kaulo vizualizacija [22].

Kaulinio audinio senėjimas bei galimos traumos skatina mokslininkus ieškoti inovatyvių rekonstrukcinių sprendimų, kurie padėtų ilgiau išsaugoti kaulinio audinio struktūrą ir funkciją organizme. Šiuo metu sintetinis kalcio hidroksiapatitas dėl savo puikių savybių - aukšto biologinio suderinamo, netoksiškumo, osteopralaidumo ir t.t. [10] - yra vienas dažniausiai kaulinių audinių rekonstrukcijai naudojamų biokeraminių junginių. Tačiau, nepaisant šių privalumų sintetinis kalcio hidroksiapatitas turi ir reikšmingų trūkumų, kurie riboja praktinį pritaikymą ir skatina tobulinti procesus. Hidroksiapatitas yra trapus, todėl pasižymi mažu atsparumu lūžiams, sunkiai formuojamas,

turi ribotą atsparumą fiziologinėms sąlygoms [20]. Dėl šios priežasties sintetinio kalcio hidroksiapatito savybių tobulinimas tapo vienu pagrindinių regeneracinės medicinos tyrimų tikslu. Siekiant pagerinti hidroksiapatito biologines, fizikines, mechanines ir chemines savybes, nuolat kuriami ir tiriami įvairūs jo sintezės metodai: modifikavimas nanotechnologijomis, kompozitinių medžiagų gamyba ir naujų cheminių sintezių, tokių kaip tirpinimo - nusodinimo, hidroterminės, zolių-gelių, vystymas ir taikymas [23]. Šie tyrimai atveria naujas galimybes pritaikyti hidroksiapatitą sudėtingesniuose biologiniuose ir klinikiniuose procesuose.

1.3 Kalcio hidroksiapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Nors natūralaus ir sintetinio HA cheminė formulė yra tokia pati ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), tarp jų yra reikšmingų struktūrinių ir funkcinių skirtumų, kurie lemia jų taikymo galimybes. Natūralus kalcio hidroksiapatitas yra nestechiometrinis ir turi daug kristalinių defektų, kadangi savo struktūroje turi įsiterpusius pašalinius jonus. Ca^{2+} vietą gali užimti Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ir kiti katijonai, o PO_4^{3-} gali būti dalinai pakeistas karbonato, arsenato, vanadato, sulfato ar kitais anijonais, o OH^- gali būti pakeistas CO_3^{2-} , F^- , Cl^- anijonais arba net likti su tuščiomis vakansijomis (žr. 2 pav.) [27, 28].



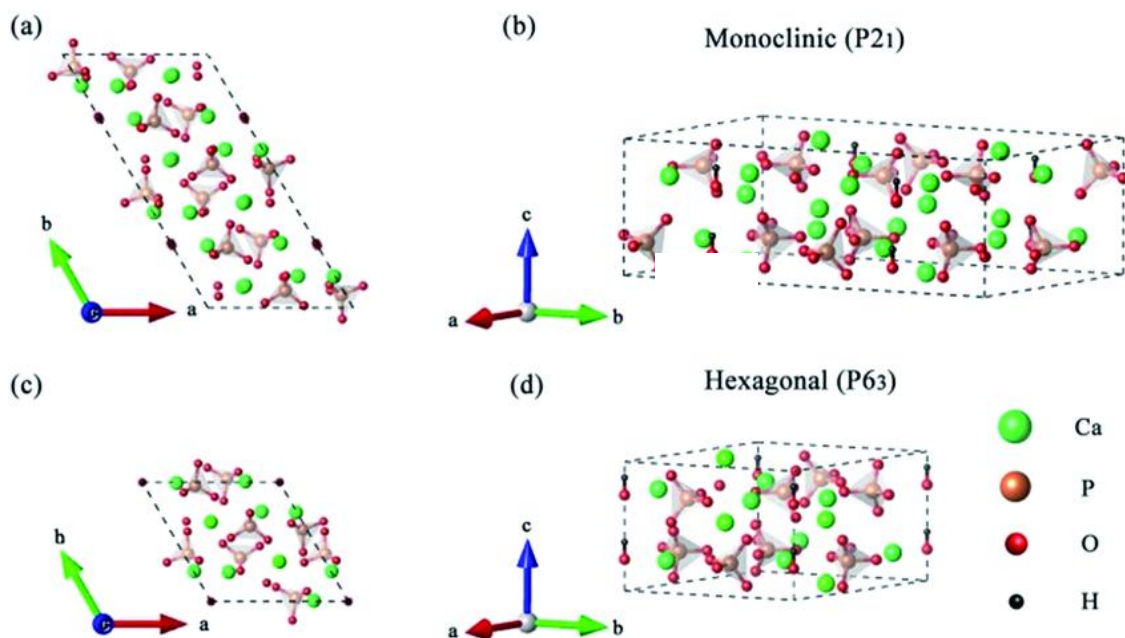
2 pav. Kalcio hidroksiapatito joninių pakeitimų tipai: a - katijonis; b - anijoninis [28].

Dėl šių struktūrinių ypatybių ankstesnis įsitikinimas, kad natūralaus hidroksiapatito kalcio ir fosforo santykis yra identiškas stechiometriniam ($\text{Ca}/\text{P} = 1,67$), nėra visiškai tikslus. Tyrimai rodo, kad šis santykis gali svyruoti priklausomai nuo biologinių sąlygų, cheminės sudėties pasikeitimų ir aplinkos veiksnių, tačiau dažniausiai jis lieka artimas stechiometriniam [24]. Be to, daugelis mokslinių tyrimų parodė, jog biologinis HA yra B tipo karbonatinis hidroksiapatitas, kuriame karbonato (CO_3^{2-}) jonai pakeičia fosfato (PO_4^{3-}) grupes kristalinėje gardelėje [27]. Tokia struktūra leidžia geriau tirpti rūgščioje aplinkoje ir prisitaikyti prie regeneracinių procesų organizme. Tačiau karbonatinės funkcinės grupės buvimas mažina mineralinės dalies stabilumą [27].

1.3.1 Kalcio hidroksiapatito struktūra ir savybės

HA struktūra yra esminis veiksnys, lemiantis šios medžiagos funkcines savybes, tokias kaip tirpumas ir bioaktyvumas, kurios yra ypač svarbios jų taikymui implantologijoje, dantų protezavime ir kitose biomedicininėse srityse. Dabartiniai mokslininkų tyrimai yra orientuoti į du pagrindinius kristalinių struktūrų aspektus: 1) hidroksilinių grupių orientacija; 2) kalcio jonų ir fosfato grupių konfigūracija [25].

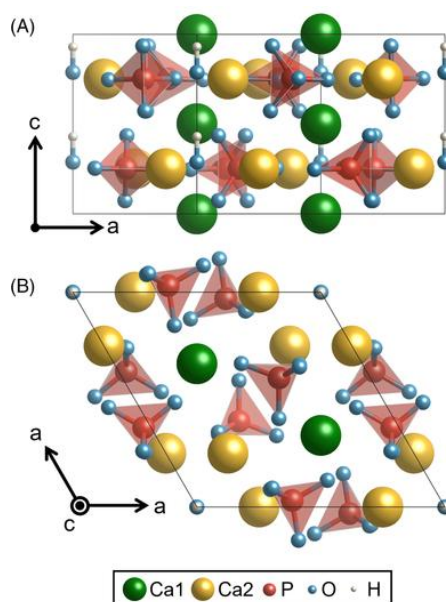
Yra žinomos dvi HA kristalinės formos - monoklininė bei heksagoninė. Monoklininei struktūrai būdinga $P2_1/b$ erdvinė grupė, jos gardelės parametrai $a = 9,421 \text{ \AA}$, $b = 2 a$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ ir $\gamma = 120^\circ$, o heksagoninei struktūrai būdinga $P6_3/m$ erdvinė grupė bei gardelės parametrai $a = b = 9,432 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ ir $\gamma = 120^\circ$ (žr. 3 pav.) [26].



3 pav. a ir b - Monoklininė kristalinė struktūra; c ir d - heksagoninė kristalinė struktūra [27].

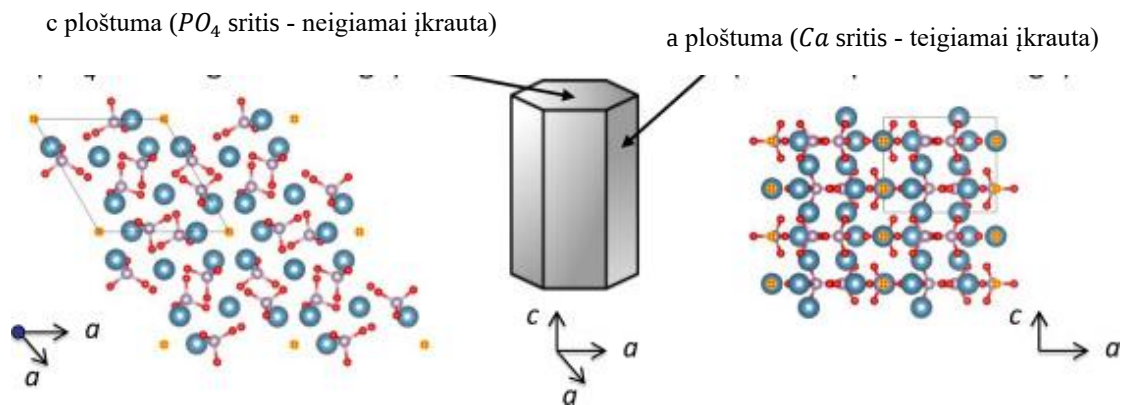
Struktūrų skirtumai atsiranda dėl jau minėtos OH grupių orientacijos. Yra žinoma, jog heksagoninėje struktūroje dvi greta esančios hidroksilo grupės yra nukreiptos priešingomis kryptimis. Monoklininėje struktūroje viename stulpelyje hidroksilo grupės nukreiptos ta pačia kryptimi, o gretimame - priešinga kryptimi. Tokie tarp struktūrų esantys skirtumai daro įtaką ne tik simetrijai, bet lemia fizikines bei chemines savybes. Pavyzdžiui, monoklininė forma yra labiau termodinamiškai stabilesnė, jai būdingas tvarkingesnis atomų išsidėstymas, tačiau gali formuotis tik aukštoje temperatūroje ir vis tiek greitai destabilizuotis, jei yra pašalinių jonų struktūroje. Tad praktiniam pritaikymui reikšmingesnė yra heksagoninė struktūra, nes ji ne tik lengviau formuojasi, bet ir yra atsparesnė jonų pakeitimams gardelėje [27, 28].

Taip pat verta paminėti kalcio jonų pasiskirstymą ir fosfatų grupių išsidėstymą kristalinėje gardelėje. Stechiometrinę HA struktūrą sudaro du pagrindiniai struktūriniai vienetai – Ca(I) ir Ca(II), dažnai atvaizduojami - $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [29, 30]. Šioje struktūroje kalcio ir fosfato santykis yra 10:6, jis užtikrina joninį balansą sistemoje. Fosfato anijonai išsidėsto tetraedriškai, kur kiekvienas P atomas jungiasi su keturiais deguonies atomais. Toks glaudus fosfato grupių išsidėstymas generuoja kalcio jonų padėtys - keturios Ca(I) jonų padėtys sudaro stulpelius lygiagrečiai c - ašiai ir yra apsuptos devyniais deguonies atomais, sudarydamos šešis stiprius ryšius bei tris silpnesnius ryšius. Likusios šešios Ca(II) padėtys taip pat formuoja lygiakraščius trikampius, kurie išsidėsto išilgai c - ašiai. Šie jonai jungiasi su penkiais deguonies atomais iš skirtingų fosfato grupių bei vienu hidroksilo OH^- jonu. Kadangi Ca(II) jonų sritis yra erdvesnė nei Ca(I), ji suteikia gardelei papildomą stabilumą (žr. 4 pav.) [30].



4 pav. HA kristalinės struktūros: A - a(b) plokštumoje; B - išilgai c plokštumos. Žali ir geltoni rutuliukai yra dvi Ca pozicijos (vadinamos Ca(I) ir Ca(II)). Raudoni, mėlyni ir balti rutuliukai žymi atitinkamai P, O ir H atomus. Fosfatų grupės pavaizduotos tetraedrais [30].

Unikalus atomų išsidėstymas kalcio hidroksiapatite lemia skirtingą plokštumų įkrovą - a plokštuma, dėl tankios kalcio jonų koncentracijos, tampa teigiamai įkrauta, o c plokštuma, dėl fosfatų grupių, neigiamai įkrauta (žr. 5 pav.) [32].



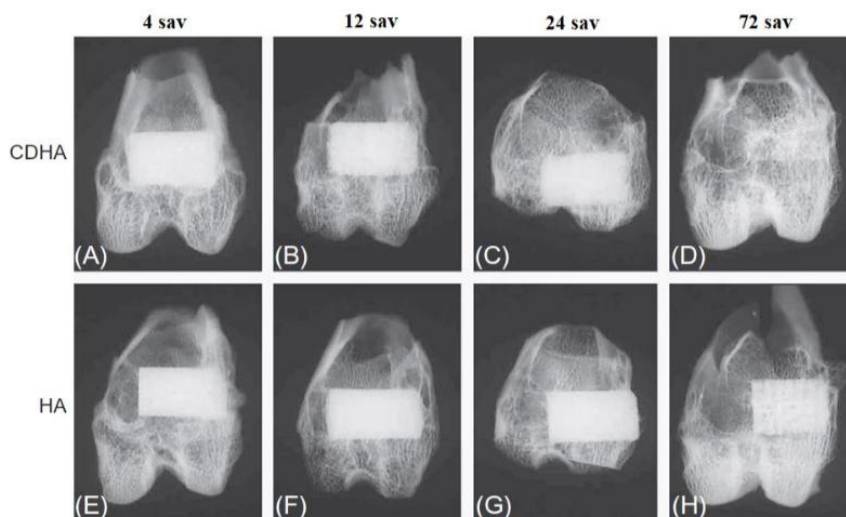
5 pav. Kristalinė struktūra ir stochiometrinio HA schema. Mėlyna, balta, raudona ir geltona sferos yra atitinkamai Ca, P, O ir OH. Paveikslas adaptuotas iš [32].

Moksliniuose tyrimuose šios ypatybės daro reikšmingą poveikį HA savybėms [31]. Pastebėta, jog įkrautos plokštumos reguliuoja jonų adsorbciją - teigiamai įkrauta a plokštuma lengviau pritraukia anijonus: fosfatus, karbonatus ar baltymus su neigiamai įkrautomis aminorūgštimis. Neigiamai įkrauta c plokštuma lengviau pritraukia teigiamus jonus: kalcio ar natrio [32]. Toks atrankumas yra svarbus kaulų regeneracijos procesams, nes užtikrina mineralizacijai būtinų jonų, molekulių sąveiką su hidroksiapatito paviršiumi bei išlaiko stabilią apatito struktūrą.

1.3.2 Kalcio deficitinis hidroksiapatitas

Kalcio deficitinis hidroksiapatitas ($Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$; CDHA ($Ca/P = 1,5$)) vis labiau yra nagrinėjamas bei tiriamas dėl savo cheminės sudėties ir struktūros panašumo į žmogaus kaulo mineralinę dalį [34]. Iš duotos formulės galima pastebėti, jog x reikšmės gali svyruoti nuo 0 iki 1, o tai lemia hidroksilo grupių trūkumas arba fosfato grupių protonizacija. Šie aspektai sudaro sąlygas joninių vakansijų susidarymui kristaliniame junginyje [33]. CDHA struktūroje siekiant kompensuoti trūkstamus jonus dažnai galima rasti ir vandens molekulių, kurios savo ruožtu užima laisvas vakansijų vietas [34].

CDHA yra balta, porėta bei trapi medžiaga, pasižyminti žemu kristališkumu, dideliu paviršiaus plotu ir geresniu tirpumu nei HA [35]. Šios savybės lemia didesnę biologinę aktyvumą ir skatina osteolaidumą – procesą, kurio metu naujas kaulinis audinys formuojasi tiesiogiai ant implantuojamos medžiagos paviršiaus [36]. Be to, tyrimai rodo, kad CDHA implantavimo metu nesukelia jokios vietinės ar sisteminės toksikacijos, uždegiminių reakcijų. Tai patvirtina jo suderinamumą su organizmo kauliniais audiniais [36]. 6 pav. vaizduojamos gyvūno operuotos dalies rentgeno nuotraukos, kuriose lyginamos aukšto kristališkumo HA ir žemo kristališkumo CDHA implantų veiksmingumas [37].



6 pav. Operuotos dalies rentgeno nuotraukos: po CDHA implanto praėjus: A - 4 sav.; B - 12 sav.; C - 24 sav.; D - 72 sav.; ir po HA implanto praėjus: E - 4 sav.; F - 12 sav.; G - 24 sav.; H - 72 sav. [37].

6 paveiksle galima matyti, jog CDHA implantas buvo geriau integruotas su kauline struktūra, o audinio defektas buvo visiškai užgydytas. HA implantas liko nepakitęs net po 72 savaičių.

Dėl šios priežasties daugelyje straipsnių yra teigiama, jog CDHA vis labiau yra patrauklesnis defektų gydymui ortopedijoje, kaulų priauginimui, kaukolės žandikaulių rekonstrukcijoje, oftalmologijoje ir panašiose srityse. Teigiama, kad CDHA pasižymi geresnėmis biologinėmis savybėmis - biosuderinamumu, bioaktyvumu ir osteolaidumu [38]. Vertėtų paminėti, jog norint pritaikyti CDHA, būtina išplėsti žinias apie jo atsparumą, mechanines savybes bei resorbcijos greičio procesus. Būtent dėl to iki šiol taikomi įvairūs sintezės metodai turi būti tobulinami, kad leistų koreguoti chemines ir fizikines CDHA savybes, taip sukuriant optimalų produktą, atitinkantį visus reikalavimus biokeraminėms medžiagoms ir tinkantį praktiniam taikymui įvairiose medicinos srityse.

1.4 Kalcio hidroksiapatito sintezės metodai

Kadangi susintetintos medžiagos pasižymi tam tikra specifine morfologija, stechiometrija, kristaline struktūra ir faziniu grynumu, jos privalo atitikti keliamus reikalavimus, leidžiančius taikyti šias medžiagas medžiagų mokslo ir biomedicinos srityse [38]. Pastebėta, kad dalelių forma, dydis ir pasiskirstymas gali turėti įtakos medžiagos mechaniniam stabilumui bei biologinėms savybėms, todėl itin svarbu kurti ir tobulinti naujus sintezės metodus, leidžiančius kontroliuoti susintetinto junginio dalelių morfologiją.

Sintetiniam HA gauti pasiūlyta pakankamai daug cheminių metodų, kuriuos galima suskirstyti į tokias kategorijas: 1) sausieji metodai, kaip pavyzdžiui kietafazių reakcijų ir mechanocheminiai;

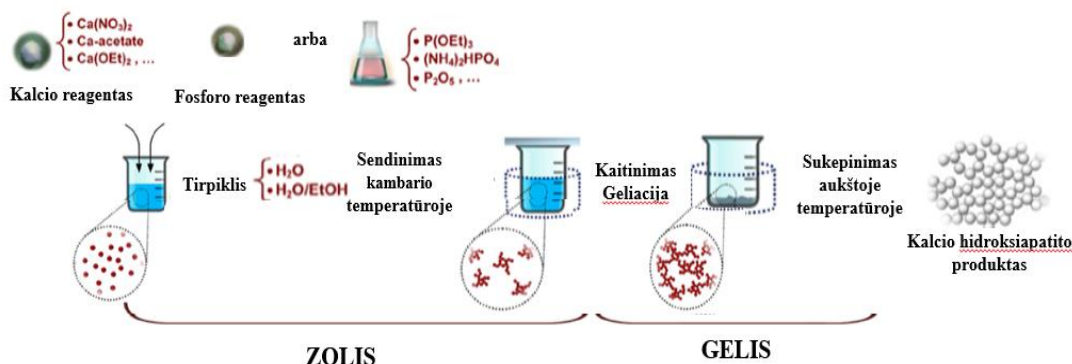
2) šlapieji metodai, tokie kaip nusodinimas iš tirpalų, hidroterminiai ar zolių-gelių [39]. Sausieji metodai dažniausiai naudojami, kai norima gauti dideliu kristališkumu ir mechaniniu atsparumu pasižymintį HA. Populiariausios naudojamos pradinės medžiagos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, yra sumaišomos su vandens garais ir kaitinamos 1000 - 1300 °C temperatūroje. Taip kalcio fosfato fazė transformuojasi į kalcio hidroksiapatitą [39]. Šlapieji metodai apima reakcijas vandeninėse/nevandeninėse terpėse ar koloidiniuose mišiniuose [39]. Jie dažnai naudojami norint gauti mažo kristališkumo, porėtus ir bioaktyvius produktus. Kalcio šaltiniai tokio tipo procesuose yra CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o fosforo šaltiniai – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 [39]. Sintezės metu pH palaikomas virš 7, dažniausiai naudojant NH_4OH arba NaOH , o kai kuriais atvejais į tirpalą tiekiamos azoto dujos, kad būtų pašalinti CO_3^{2-} jonai [39]. Verta paminėti, jog sintetinant HA šlapiuoju metodu dažniausiai yra nukrypstama nuo stochiometrinės sudėties dėl kalcio trūkumo, o tokie parametrai kaip tirpalo pH, koncentracija, temperatūra, gali dalinai suformuoti amorfinės struktūras [39].

Visi sintezės metodai turi savų privalumų ir trūkumų, todėl būtina į tai atsižvelgti ir vystyti kuo paprastesnius, efektyvesnius ir ekologiškesnius HA sintezės metodus, kad gautus produktus būtų galima panaudoti biotechnologijose ir medicinos srityje. Kituose poskyriuose bus aptariami keli pagrindiniai kalcio hidroksiapatito sintezės būdai.

1.4.1 Zolių-gelių sintezės metodas

Šis sintezės metodas yra vienas iš populiariausių sintetinti HA [40]. Pradinės medžiagos tirpinamos vandenyje ar organiniame tirpiklyje. Tirpaluose sąveika tarp medžiagų vyksta molekuliname lygmenyje. Šios sąlygos leidžia gauti ne tik homogeniškas nanodaleles, kurias galima pritaikyti biomedicinoje, bet ir kokybiškas neorganines medžiagas, pasižyminčias geru faziniu grynumu, specifiniu paviršiaus plotu [40].

Dažniausiai zolių-gelių sintezėje kalcio šaltiniai yra kalcio alkoholiatai arba neorganinės druskos, o fosforo šaltiniai – oksidai, trietilfosfatas, fosfatai, fosforo rūgštis ir kt. [41]. 7 pav. pavaizduota zolių-gelių sintezės metodo schema.



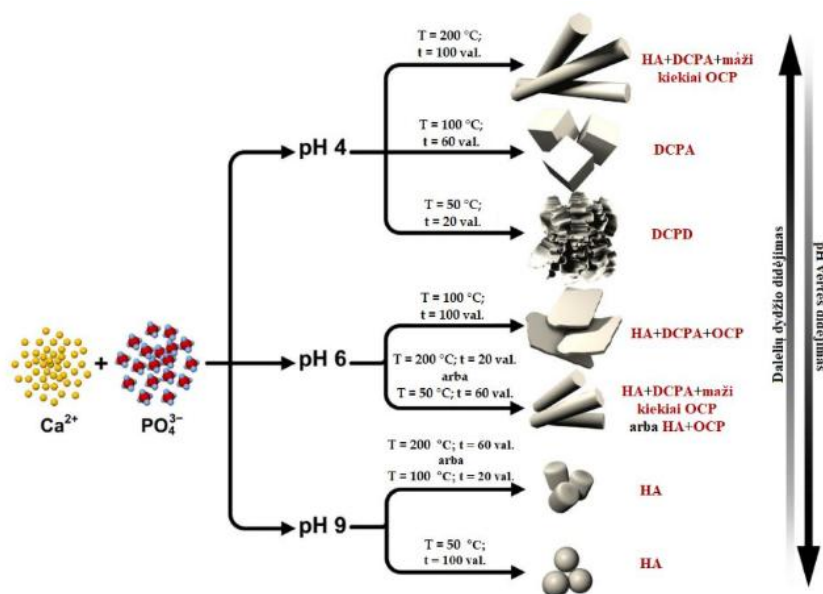
7 pav. Kalcio hidroksiapatito sintezės zolių-gelių metodu schema. Adaptuota iš [41].

Yra keli pagrindiniai zolių-gelių proceso trūkumai – priemaišų susidarymas, ilgas sintezės procesas bei pradinių medžiagų (ypač alkoholių) brangumas [40]. Be to, kalcio alkoholiatai yra stabilūs tik inertinėje atmosferoje bei ribotai tirpūs organiniuose tirpikliuose, o keliant temperatūrą susidaro didesni aglomeratai [41]. Tai veikia sintezės produktų stochiometriją ir morfologiją [41].

1.4.2 Hidroterminės sintezės metodas

Hidroterminės sintezės metu fizikiniai bei cheminiai procesai vykdomi uždaroje sistemoje (autoklave) vandeninėse terpėse. Temperatūra dažniausiai siekia 100 - 250 °C, o slėgis 0,1 - 2 MPa [38]. Šiose sąlygose reakcijos vyksta greičiau, susidaro termodinamiškai stabilios kristalinės HA fazės [38]. Hidroterminės sintezės privalumai yra, kad sintezė atliekama santykinai žemoje temperatūroje, yra aplinkai draugiškas metodas, santykinai paprasta įranga bei lengvai kontroliuojamos sąlygos [23].

Nustatyta, kad kontroliuojant sintezės parametrus - reakcijos vykdymo laiką, temperatūrą, pradinių medžiagų ar priedų koncentraciją - galima reguliuoti produkto dalelių formą, dydį ir kristalų fazinį grynumą [42]. 8 pav. parodyta, jog didėjant pH terpei kinta dalelių dydis, jų ilgio ir skersmens santykis bei jonų (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}) koncentracija tirpaluose [43].



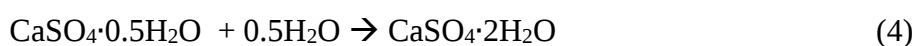
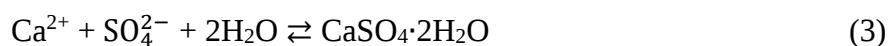
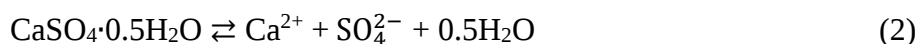
8 pav. Hidroterminės sintezės parametrų įtakos galutinių produktų susiformavimui schematinė diagrama [44].

Norint hidroterminės sintezės būdu gauti norimą hidroksiapatito struktūrą, yra būtinas reakcijos parametrų tinkamas pasirinkimas bei kontroliavimas [43]. Šis sintezės metodas yra universalus ir efektyvus procesas, leidžiantis kontroliuoti reakcijos sąlygas ir gauti norimo dydžio, morfologijos bei fazinio grynumo kalcio hidroksiapatitą. Tačiau norint taikyti šį metodą, reikia turėti specifinę, kartais gana brangią, aparatūrą.

1.4.3 Tirpinimo - nusodinimo sintezės metodas

Tirpinimo - nusodinimo metodas yra dar vienas paprastas bei efektyvus būdas kalcio hidroksiapatitui sintetinti. Šis sintezės metodas yra pagrįstas žemos temperatūros tirpinimo - nusodinimo reakcijomis, kurių metu sintetinami mažesnio kristališkumo laipsnio junginiai [10]. Sintezės metu galima gauti medžiagas, pasižyminčias fizikocheminėmis savybėmis, panašiomis į kaulo apatitą. Dėl savo paprastumo, pakartojamumo ir galimybės griežtai kontroliuoti sintezės sąlygas šis metodas yra plačiai naudojamas biokeraminėms medžiagoms gauti.

Pavyzdžiui, kalcio sulfato hemihidratas, tirpdamas vandenyje, transformuojasi nusodinimo metu į stabilesnį kalcio sulfato dihidratą [10]:



Kalcio hemihidratui tirpstant vandenyje išskiriami kalcio ir sulfato jonai. Tirpalas tampa persotintas galutinės fazės – dihidrato - atžvilgiu, o tai skatina kristalų augimą (2). Tirpale pradėję formotis kristalai sumažina laisvų jonų koncentraciją, todėl šis procesas skatina tolimesnį hemihidrato tirpimą, reakcijos lygtis apibendrinama 3 lygtimi.

Panašus mechanizmas yra naudojamas ir kalcio hidroksiapatitui sintetinti. Monma ir Kanazawa 1976 m. išrado būdą kaip iš α -trikalcio fosfato vandeninėje terpėje, pH intervale 8 - 11 ir 100 °C temperatūroje, galima susintetinti kalcio deficitinį hidroksiapatitą [44]. Pirmtako medžiagos, šiuo atveju α - TCP, ištirpsta vandeninėje terpėje, tiekdamas būtinuosius jonus Ca^{2+} bei PO_4^{3-} , tirpalas persisotinęs nusėda kaip hidroksiapatito kristalai [44]:



Nusėdus galutiniam hidroksiapatito produktui, po 24 valandų gautos nuosėdos filtruojamos ir džiovinamos [45]. Vienas iš didžiausių šios sintezės privalumų yra savaiminis kietėjimas. Tai suteikia galimybę nenaudojant brangios ar sudėtingos įrangos suformuoti biologiškai suderinamus su žmogaus kauliniu audiniu biokeraminius implantus [45]. Vis dėlto, kietėjimo metu vykstantys procesai, gali lemti antrinių fazių, tokių kaip dikalcio fosfato dihidratas ar amorfinio kalcio fosfatas, susidarymą [10]. Antrinių fazių susidarymas gali veikti medžiagos morfologiją bei biomedžiagos ilgaamžiškumą. Todėl yra labai svarbu sumažinti šią riziką ir griežtai kontroliuoti sintezės parametrus - pH, temperatūrą, reakcijos trukmę.

Yra ieškoma alternatyvių būdų sumažinti sintezės parametrų įtaką integruojant specifinius priedus ar modifikuojant sintezės eigą [46]. Rezultatai parodė, jog cheminių reagentų (citrinos rūgštis, aminorūgštys ar etilendiamintetraacto rūgštis) įvedimas mažina dalelių agregaciją, pagerina galutinio produkto stabilumą. Tai svarbu gaminant biokeramines medžiagas, kurios turi būti stabilios, biologiškai tinkamos kaulų regeneracijai ar implantams, taip išplečiant HA ir kitų biokeraminių medžiagų taikymo galimybes medicinos ar bioinžinerijos srityse.

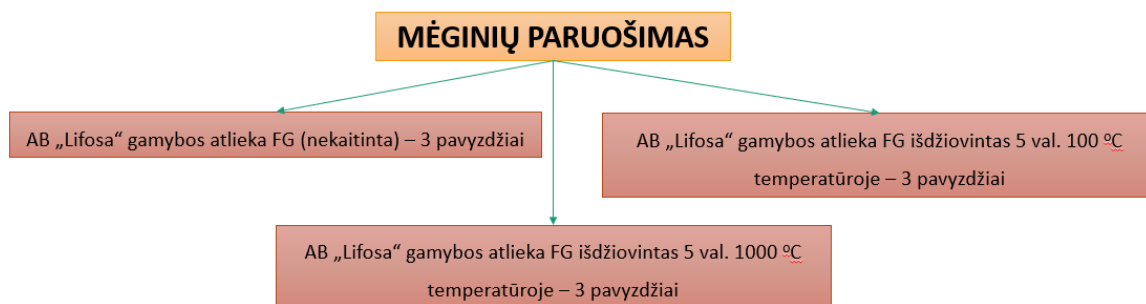
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Naudotos medžiagos ir reagentai

- Fosfogipso atliekos - pagrindinė žaliava, gauta iš įmonės „Lifosa“;
- Dinatrio vandenilio fosfatas (Na_2HPO_4 , $\geq 98\%$, Merck, $M = 141.96 \text{ g/mol}$);
- Natrio-divandenilio fosfatas (NaH_2PO_4 , $\geq 99\%$, Merck, $M = 119.98 \text{ g/mol}$);
- Natrio vandenilio karbonatas (NaHCO_3 , $\geq 98\%$, Merck, $M = 84.01 \text{ g/mol}$);
- Distiliuotas vanduo.

2.2 Pirminės žaliavos paruošimas

Norint išanalizuoti fosfogipso atliekos sudėtį ir ištirti medžiagos efektyvumą esant skirtingoms temperatūrinėms sąlygoms, paruošti devyni mėginiai, kurie buvo paimti iš skirtingų žaliavos vietų – apačios, vidurio ir viršaus. Toliau jie bus žymimi taip: 1 a – viršutinės dalies ėminys, 2 v – vidurinės dalies ėminys ir 3 g – apatinės dalies ėminys. Kai kurie pavyzdžiai tyrimams pasirinkti neapdoroti, o kiti – išdžiovinti 100°C temperatūroje arba iškaitinti 1000°C temperatūroje (9 pav.).



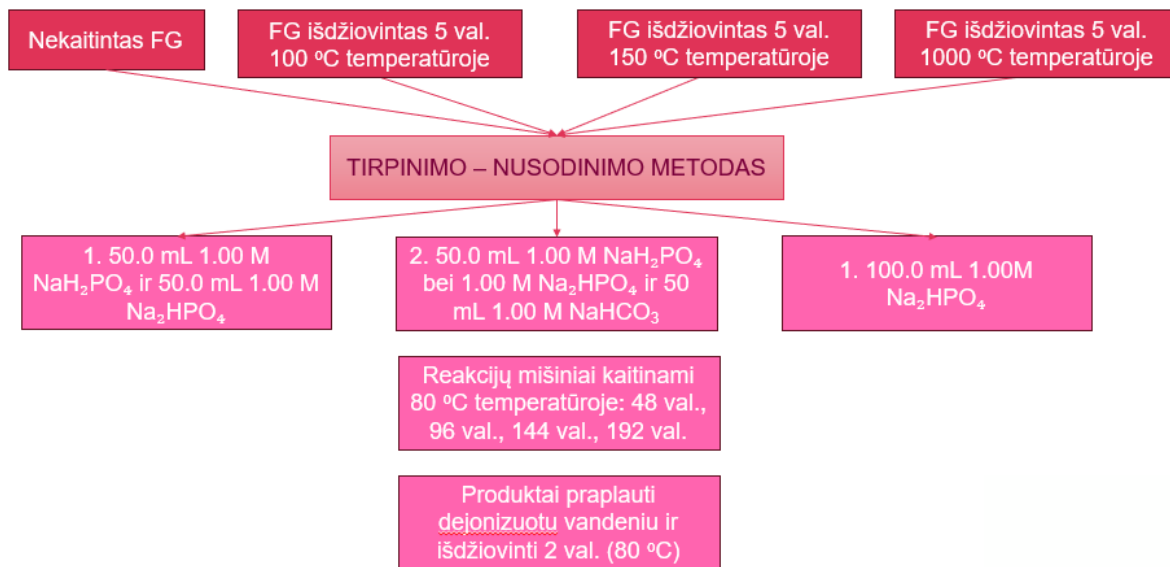
9 pav. Pirminės žaliavos - fosfogipso atliekos - mėginių paruošimo schema.

2.3 Tirpinimo - nusodinimo sintezės metodas

Kalcio hidroksiapatito milteliai buvo sintetinami tirpinimo - nusodinimo metodu, kalcio šaltiniu naudojant 2.2 poskyryje aprašytus fosfogipso mėginius. Siekiant įvertinti pradinės medžiagos įtaką kalcio hidroksiapatito susidarymui, pirmame etape buvo tiriami nekaitinti, 100°C temperatūroje išdžiovinti ir 1000°C temperatūroje iškaitinti FG mėginiai. Vėliau, norint išplėsti tyrimą ir įvertinti papildomus kaitinimo režimus, buvo įtraukti ir 150°C temperatūroje kaitinti mėginiai.

Sintezės pradinė medžiaga – 1,00 g FG – buvo dedama į reakcijos indą ir sumaišoma su (1) 100,0 ml 1,00 M Na_2HPO_4 tirpalu arba skirtingų sudėčių mišiniais: (2) 50,0 ml 1,00 M Na_2HPO_4 ir 50,0 ml 1,00 M NaH_2PO_4 bei (3) 50,0 ml 1,00 M Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ir 50,0 ml 1,00 M NaHCO_3 . Reakcijų mišiniai buvo paliekami 48 val., 96 val., 144 val. ir 192 val. džiovavimo spintoje esant

~80 °C temperatūrai. Po sintezės tirpalai buvo dekantuojami, o susidarę milteliai perplaunami 500 ml karšto (~ 80 °C) dejonizuoto vandens, po to kelis kartus papildomai praplaunami 250 ml kambario temperatūros dejonizuoto vandens. Galiausiai nufiltruoti produktai išdžiovinami 2 val. ~80 °C temperatūroje (žr. 10 pav.).



10 pav. Kalcio hidroksiapatito miltelių sintezės tirpinimo - nusodinimo metodu schema.

2.4 Tyrimo metodai ir naudoti prietaisai

2.4.1 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)

Visų pavyzdžių Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė atlikta Rigaku MiniFlex II difraktometru, kuriame naudojamas Ni filtras ir Cu K α spinduliuote ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). Prietaiso veikimas paremtas Brag-Brantano ($\theta/2\theta$) geometrija. Difrakciniai duomenys buvo gauti skenuojant 2θ intervale nuo 10° iki 60° , esant skenavimo greičiui $2^\circ/\text{min}$. Mėginių paruošimas XRD analizei: ant didelio padėklo su standartiniu laikikliu mentele buvo uždėtas palyginus didelis kiekis homogenizuotos medžiagos ir stikliuku milteliai buvo tolygiai pasiskirstyti padėklo paviršiuje. Medžiagos fazinis grynumas buvo vertinamas Match! 3 bei duomenys apdorojami Origin 2018 programine įranga.

2.4.2 Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR)

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) buvo atlikta Bruker ALPHA spektrometru (Bruker, Inc., Vokietija). Spektrai užrašyti intervale nuo 4000 iki 400 cm^{-1} ,

esant 4 cm^{-1} skiriamajai gebai. Duomenų apdorojimas buvo vertinamas Origin 2018 programine įranga.

2.4.3 Termogravimetrinė ir diferencinė skenuojanti kalorimetrija (TG-DSC)

Terminis skilimas buvo tirtas naudojant termogravimetrinę ir diferencinę kalorimetrinę (TG-DSC) analizę Perkin Elemer STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer analizatoriumi. Apytiksliai 10 mg mėginio buvo kaitinama nuo 25 iki 900 °C, esant 10 °C/min kaitinimo greičiui, oro srauto aplinkoje (20 mL/min). Duomenų apdorojimas buvo vertinamas Origin 2018 programine įranga.

2.4.4 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Mėginių paviršiaus morfologijos tyrimai buvo atlikti Hitachi SU-70 skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM). Elektronų šaltinis – Šotki tipo lauko emisijos elektronų patranka. Matavimai atlikti vakuume ($>10^{-3}$ bar), kambario temperatūroje. Mėginių paruošimas matavimams: nedideli kiekiai mėginio miltelių tolygiai paskirstomi ant elektrai laidžios grafitinės lipnios juostos, kuri priklijuojama prie metalinio padėklo. Paviršiaus nuotraukos buvo analizuojamos naudojant ImageJ programą, kuri leidžia įvertinti dalelių dydį, formą bei išsidėstymą.

2.4.5 Energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDX)

Mėginių elementinė sudėtis buvo nustatyta naudojant energijos dispersinę rentgeno spektroskopiją integruotą į skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM-EDX). Analizė atlikta naudojant SEM Hitachi TM 3000. Siekiant įvertinti cheminės sudėties tolygumą spektrai buvo įrašyti įvairiose mėginio vietose.

2.4.6 Brunauer-Emmett-Teller analizė (BET)

Mėginių specifinis paviršiaus plotas ir porų struktūra buvo nustatyti Micromeritics TriStar II 3020 analizatoriumi. Adsorbcijos–desorbcijos analizėje buvo naudojamas azotas (N_2), o matavimai atlikti esant skysto azoto temperatūrai (-195,8 °C). Tyrimo metu buvo naudojamas 0,1 g mėginio kiekis. Pusiausvyros intervalas tarp kiekvieno matavimo buvo nustatytas 10 s.

Specifinio paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas pagal Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodą, naudojant daugiataškę analizę adsorbcijos izotermės modelyje. Porų dydžio pasiskirstymas buvo įvertintas pagal Barrett–Joyner–Halenda (BJH) metodą.

2.4.7 Rentgeno fluorescencinė spektroskopija (XRF)

Mėginių elementinė analizė buvo nustatyta naudojant bangos ilgio dispersijos rentgeno fluorescencinę spektroskopiją (WD-XRF) su Rigaku Supermini 200 prietaisu. Analizės metu tiriamieji mėginiai buvo paruošti suspaudžiant miltelius į tabletes, siekiant užtikrinti vienodą paviršių ir tikslius rezultatus.

2.4.8 Atominės absorbcijos spektroskopija (AAS)

Mėginių metalų elementinė analizė buvo atlikta naudojant atominės absorbcijos spektroskopiją (AAS) su HITACHI 170-50 spektrometru. Mėginiai prieš analizę buvo paruošti ištirpinant rūgštiniuose tirpaluose, kad būtų užtikrintas homogeninis elementų pasiskirstymas. Elemento kiekis buvo nustatytas pagal kalibravimo kreives, sudarytas naudojant sertifikuotus standartinius tirpalus.

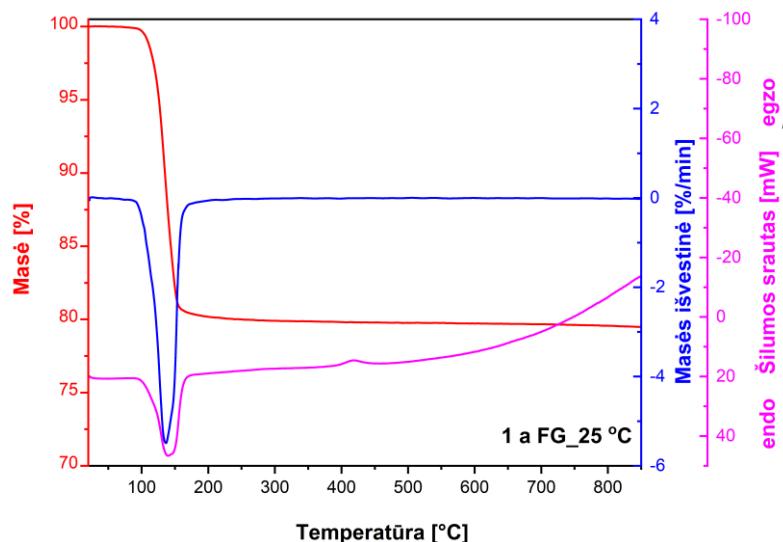
3. DARBO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Fosfogipso mėginių charakterizavimas

Šiame skyriuje pateikiami įvairių fiziko-cheminių metodų pagalba atlikti fosfogipso atliekų, surinktų iš skirtingų vietų gamyklos sąvartyne Kėdainiuose (Lietuva), tyrimo rezultatai. Pradinių (nekaitintų ir kaitintų) medžiagų terminis stabilumas tirtas TG/DSC metodu. Fazinis grynumas nustatytas naudojant XRD analizę, o galimos funkcinės grupės medžiagoje identifikuotos FTIR spektroskopija. Elementinė sudėtis tiksliai įvertinta taikant EDX, XRF ir AAS metodus. Paviršiaus morfologija tirta naudojant SEM metodą, o dalelių dydis ir poringumas nustatytas BET analize.

3.1.1 Termogravimetrinė analizė.

Nekaitinto fosfogipso mėginių terminis skilimo mechanizmas buvo tiriamas TG/DSC analizės metodu, kaitinant medžiagą nuo kambario temperatūros iki 900 °C. Siekiant įvertinti terminio apdorojimo įtaką fosfogipso sudėčiai, buvo analizuojami trys skirtingi mėginiai: nekaitintas fosfogipsas, 100 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas ir 1000 °C temperatūroje iškaitintas fosfogipsas. Šiame skyriuje pateikiami tik iš viršutinės žaliavos dalies gauti tyrimo duomenys, kadangi iš vidurinės ir apatinės dalies paimtų mėginių rezultatai buvo identiški. Nekaitinto fosfogipso atliekos TG/DSC kreivės pateiktos 11 paveiksle.



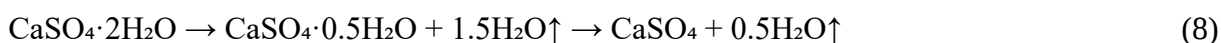
11 pav. Nekaitinto fosfogipso mėginio TG/DTG/DSC kreivės. Mėginio masė buvo 10 mg, o kaitinimo greitis – 10 °C/min oro atmosferoje, esant 20 mL/min dujų srautui.

TG kreivė (raudona linija) rodo, kad nereikšmingas mėginio masės sumažėjimas stebimas maždaug 50 °C temperatūroje, kas siejama su adsorbuotos drėgmės išgaravimu. Pagrindinis masės

praradimas fiksuojamas 90 - 150 °C temperatūrų intervale bei labai nedidelis masės sumažėjimas stebimas 150 – 200 °C intervale.

Temperatūrų intervale 90 – 150 °C vykstanti fosfogipso dehidratacija lemia pusiau hidratuoto kalcio sulfato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, dar žinomo kaip hemihidratas) susidarymą. Masės sumažėjimas šiame etape siekia 20,5 – 21,0 %, kas maždaug atitinka dviejų struktūrinio vandens molekulių praradimą (teorinis masės sumažėjimas – 20,9 %). Pagal lygtį (8), pirmojo masės sumažėjimo teorinė vertė turėtų būti 15,7 %, kai susidaro hemihidratas. Antrojo masės sumažėjimo, susijusio su galutine dehidratacijos reakcija, tikimasi ties 150 °C.

Gipso dehidratacija vyksta dviem etapais [47]:

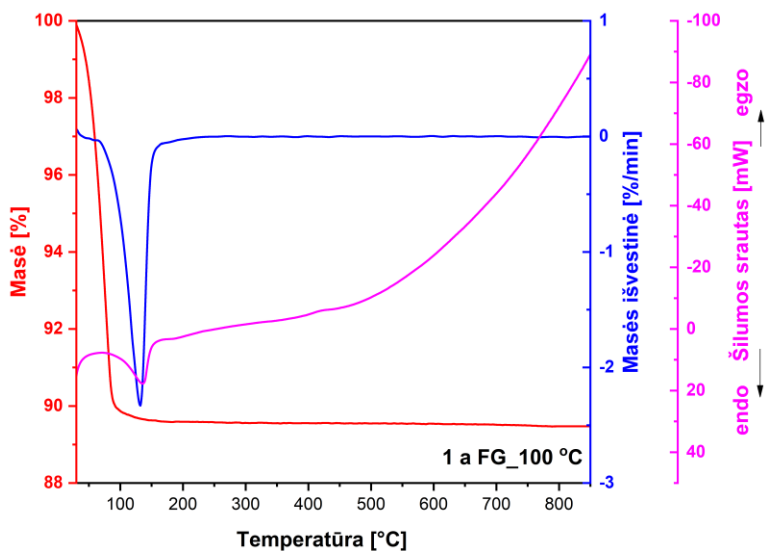


Tačiau fosfogipso dehidratacijos procesai persidengia, kas rodo, jog hemihidratas pradeda virsti tirpiuoju anhidritu dar prieš visiškai susiformuojant hemihidratui. Todėl tam tikrais dehidratacijos momentais sistemoje gali egzistuoti trys fazės: gipsas, hemihidratas ir tirpusis anhidritas.

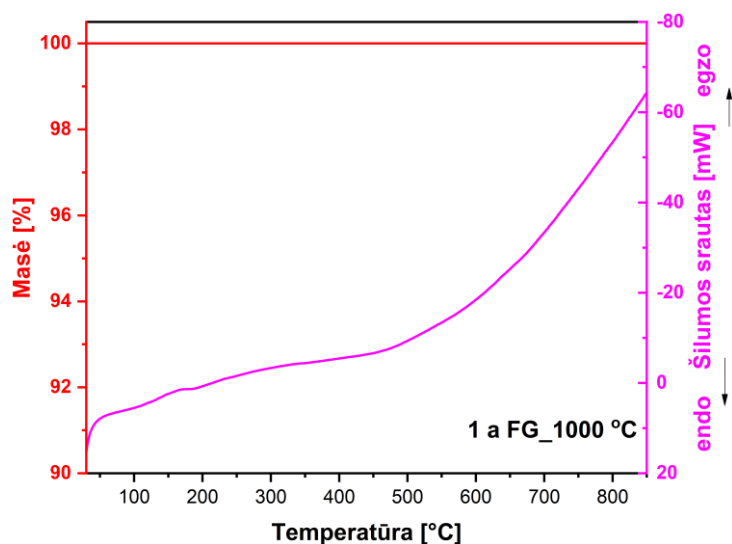
Diferencinės skenuojančios kalorimetrijos (DSC) kreivėje (rožinė linija) stebima ryški endoterminė smailė ties 150 °C, patvirtinanti, kad vandens pašalinimas iš fosfogipso yra endoterminis procesas. Taip pat DSC kreivėje stebima žemo intensyvumo egzoterminė smailė ties 410 °C, kuri susijusi su tirpiojo anhidrito transformacija į netirpujį anhidritą.

Diferencinė masės pokyčio (DTG) kreivė (mėlyna linija) atskleidžia, kad didžiausias masės pokyčio greitis užfiksuotas 120 – 160 °C temperatūrų intervale, kas koreliuoja su pagrindiniu fosfogipso dehidratacijos etapu.

Siekiant patvirtinti laipsnišką fosfogipso dehidratacijos procesą ir galutinę jo stabilizaciją į netirpujį anhidritą buvo analizuoti 100 °C temperatūroje išdžiovinto ir 1000 °C temperatūroje iškaitinto fosfogipso pavyzdžiai. 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso (12 pav.) TG kreivė rodo reikšmingą, bet nevisišką masės sumažėjimą, kas reiškia, kad mėginyje prasidėjo dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dehidratacijos procesas. DTG kreivėje matoma smailė ties 100 – 150 °C patvirtina aktyvų vandens pašalinimą, o DSC kreivėje užfiksuotos smailės, panašios į nekaitinto mėginio grafiką, rodo, kad inicijuojami tokie patys faziniai virsmai. 1000 °C temperatūroje iškaitinto fosfogipso analizė (13 pav.) parodė, kad mėginys nepatyrė reikšmingo masės sumažėjimo, o tai reiškia, kad struktūrinis vanduo buvo pašalintas jau žemesnėse temperatūrose. TG kreivėje masė išlieka pastovi, kas patvirtina, kad mėginys yra visiškai stabilus anhidritas (CaSO_4). DSC kreivėje matoma egzoterminė smailė ties 400 – 450 °C, kuri gali būti siejama su tirpiojo anhidrito transformacija į netirpujį anhidritą.



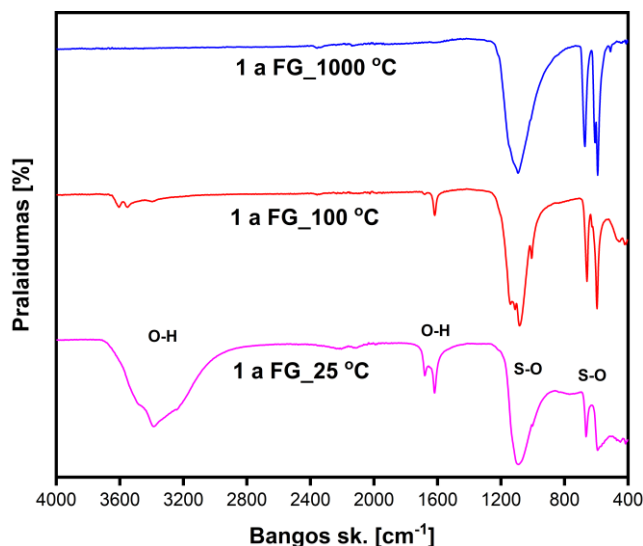
12 pav. 100 °C išdžiovinto fosfogipso mėginio TG/DTG/DSC kreivės.



13 pav. 1000 °C iškaitinto fosfogipso mėginio TG/DTG/DSC kreivės.

3.1.2 Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR).

Fosfogipso struktūros pokyčiai buvo tiriami FTIR spektroskopijos metodu. Spektroskopinė analizė atlikta 4000–400 cm^{-1} bangos skaičiaus intervale, o gauti spektrai pateikti 14 paveiksle. Vėlgi, buvo tiriami tie patys trys skirtingi mėginiai: nekaitintas fosfogipsas 25 °C, 100 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas ir 1000 °C temperatūroje iškaitintas fosfogipsas.



14 pav. Kambario temperatūroje laikyto fosfogipso (25 °C) ir fosfogipso mėginių po terminio apdorojimo skirtingose temperatūrose FTIR spektrai.

Galima matyti, kad nekaitinto fosfogipso spektruose stebimos ryškios absorbcijos juostos, išskaidytos į dvi komponentes ties ~1145 ir 1115 cm^{-1} , bei nedidelės smailės ties ~670 ir 600 cm^{-1} . Šios smailės gali būti priskiriamos sulfato (SO_4^{2-}) valentiniais ir deformaciniais virpesiams

grynajame gipse. Hidroksido (OH) tempimo virpesiai H_2O molekulėse gipso struktūroje stebimos $3580 - 3430 \text{ cm}^{-1}$ ir $1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ intervaluose [48], patvirtindamos vandens molekulių buvimą dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) struktūroje.

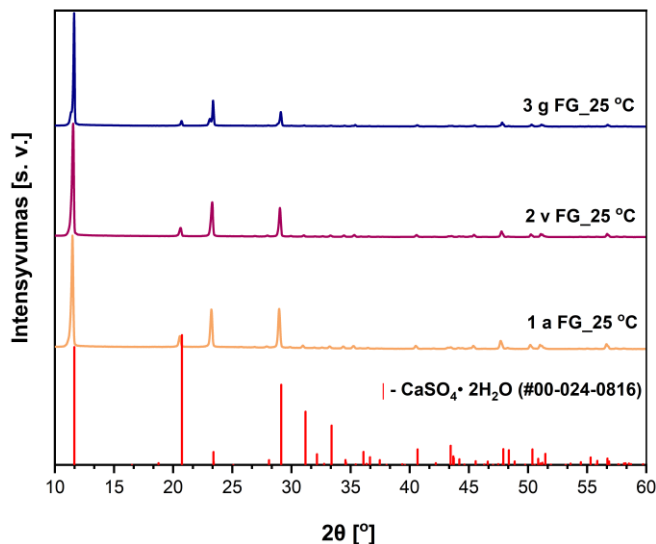
100°C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso FTIR spektras (raudona kreivė) rodo sumažėjusio intensyvumo OH juostas ($\sim 3580 - 3430 \text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), kas liudija dalinį vandens pašalinimą, tačiau dar nevisišką dehidrataciją. Tai reiškia, kad adsorbuota drėgmė jau buvo eliminuota, tačiau mėginys dar nėra visiškai virtęs hemihidratu ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$).

1000°C temperatūroje iškaitinto fosfogipso FTIR spektras patvirtina, kad mėginys pilnai pavirtęs į anhidritą (CaSO_4), jo struktūra yra stabili, ir nebeliko vandens virpesiams būdingų signalų.

FTIR analizės rezultatai leidžia daryti išvadą, kad fosfogipso pagrindinė medžiaga yra gipsas, kuris, priklausomai nuo terminio apdorojimo, patiria reikšmingus, jam charakteringus struktūrinius pokyčius.

3.1.3 Rentgeno difrakcinė analizė (XRD).

Fosfogipso kristalinės struktūros virsmai, vykstantys kaitinimo metu, buvo analizuojami Rentgeno spindulių difrakcine (XRD) analize. Gautos XRD difraktogramos, pateiktos 15 – 18 paveiksluose.

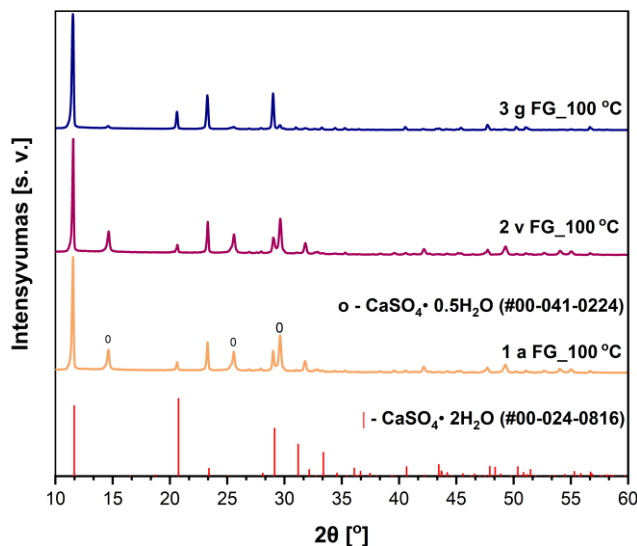


15 pav. Nekaitintų FG pavyzdžių XRD difraktogramos. 1 a - mėginys paimtas iš maišo viršaus; 2 v - iš vidurio; 3 g - iš apačios.

Kaip matyti iš nekaitinto fosfogipso difraktogramų (15 pav.), analizuotų fosfogipso mėginių difrakcinės smailės yra beveik identiškos, nepriklausomai nuo ėminio paėmimo vietos. Nustatyta, kad pagrindinė kristalinė fazė yra gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, #00-024-0816). Aiškiai išreikštos būdingos šios fazės difrakcinės smailės leidžia daryti išvadą, kad mėginys daugiausia sudarytas iš gryno

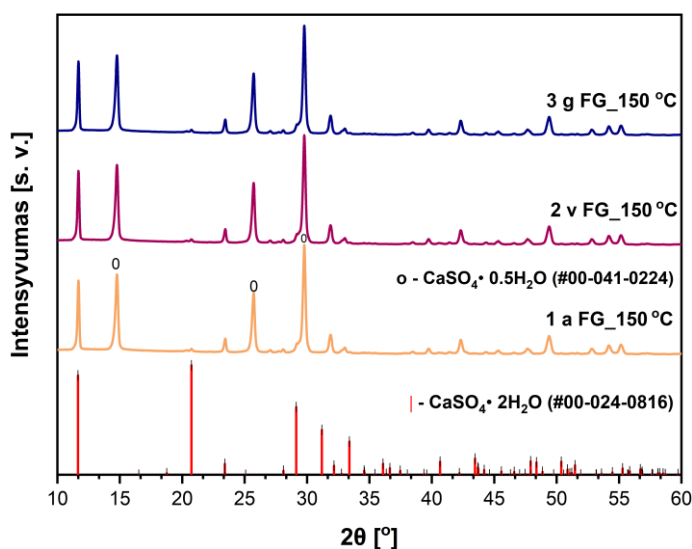
dihidrato, tačiau neatmetama galimybė, jog mėginys gali turėti priemaišinių kristalinių fazių, kurių kiekis yra žemiau nustatymo ribos, arba šios pašalinės fazės yra amorfinės, kurių XRD metodas neidentifikuoja.

Po terminio apdorojimo 100 °C temperatūroje (16 pav.) fosfogipso struktūra kinta. Nors gipso smailės vis dar vyrauja, pastebimi pirmieji hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, #00-041-0224) susidarymo požymiai. Tai parodo, kad šioje temperatūroje prasideda dehidracijos procesas bei dalinis gipso virtimas į hemihidrato fazę.



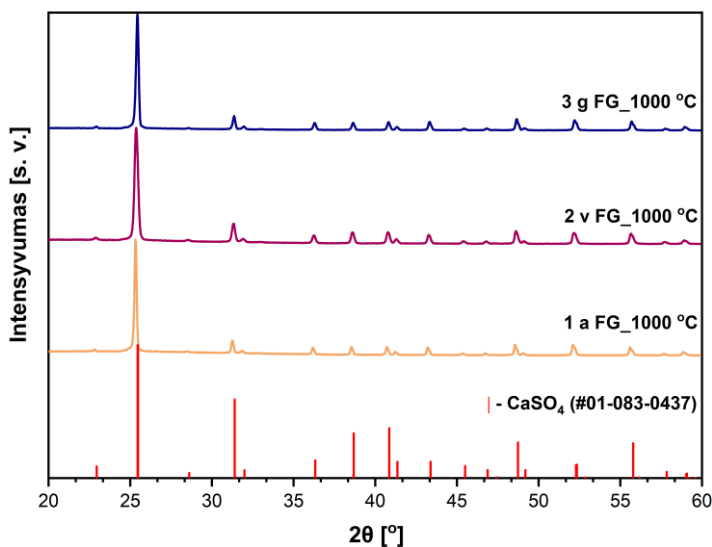
16 pav. 5 val. 100 °C temperatūroje išdžiovintų FG atliekų XRD difraktogramos. 1 a - mėginys paimtas iš maišo viršaus; 2 v - iš vidurio; 3 g - iš apačios.

Norint išsamiau ištirti struktūrinius pokyčius, buvo papildomai ištirtas fosfogipso mėginys, kaitintas 150 °C temperatūroje (17 pav.). Šiame grafike gipso smailės beveik visiškai neaptinkamos, o vietoje jų dominuoja hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) smailės. Tai patvirtina, kad ši temperatūra yra pakankama visiškam dihidrato virtimui į hemihidratą. Be to, ryškios ir aiškiai išreikštos difrakcinės smailės rodo, kad susiformavo aukšto kristališkumo hemihidrato fazė.



17 pav. 5 val. 150 °C temperatūroje kaitintų FG atliekų XRD difraktogramos. 1 a - mėginys paimtas iš maišo viršaus; 2 v - iš vidurio; 3 g - iš apačios.

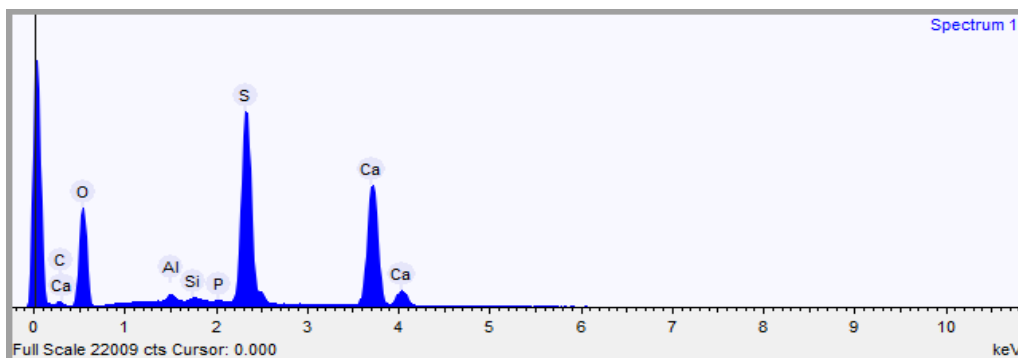
1000 °C temperatūroje iškaitinto fosfogipso difraktogramoje (18 pav.) hemihidrato smailės išnyksta, o vietoj jų atsiranda anhidrido (CaSO_4 , #01-083-0437) smailės. Tai rodo, kad vanduo buvo visiškai pašalintas, o mėginys stabilizavosi į netirpųjį anhidridą. Be to, susidaręs kristalinės fazės anhidridas leidžia daryti išvadą, kad terminis apdorojimas aukštoje temperatūroje užtikrina pilną fazinį virsmą.



18 pav. 5 val. 1000 °C temperatūroje kaitintų FG atliekų XRD difraktogramos. 1 a - mėginys paimtas iš maišo viršaus; 2 v - iš vidurio; 3 g - iš apačios, XRD.

3.1.4 Elementinė analizė (EDX, XRF, AAS).

Fosfogipso cheminė sudėtis įvertinta EDX analize. EDX spektras pateiktas 19 paveiksle, o nustatyti elementinės sudėties rezultatai – 1 lentelėje. Šiame skyriuje pateikiami tik iš viršutinės žaliavos dalies gauti tyrimo duomenys, kadangi iš vidurinės ir apatinės dalies paimtų mėginių rezultatai buvo identiški.



19 pav. Fosfogipso atliekos EDX spektras.

1 lentelė. Fosfogipso atliekos elementinės sudėties EDX rezultatai

Elementai	Masės dalis, %	Masės standartinė paklaida, %	Atominė dalis, %
Anglis	4,184	0,267	7,120
Degunio	53,720	0,240	68,628
Aluminis	0,608	0,028	0,461
Silicis	0,279	0,027	0,203
Fosforas	0,127	0,030	0,084
Siera	20,040	0,120	12,775
Kalcis	21,040	0,127	10,729

Iš EDX rezultatų nustatyta, kad pagrindiniai fosfogipso sudėtyje esantys elementai yra kalcis (Ca), sierra (S) ir degunio (O). Degunio (53,72 % masės) yra dominuojantis elementas, o apskaičiuotas kalcio ir sieros molinis santykis yra artimas 1, kas atitinka kalcio sulfato dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) teorinę sudėtį. Be pagrindinių elementų sudėtyje taip pat randami nedideli kiekiai anglies, aliuminio, silicio ir fosforo. Vertinant standartinę nuokrypį (σ), matyti, kad visų pagrindinių elementų matavimo paklaida yra nedidelė, kas rodo aukštą duomenų patikimumą. Pavyzdžiui, kalcio kiekio paklaida (0,127 %) ir sieros kiekio paklaida (0,120 %) rodo, kad šių elementų kiekis mėginyje yra gan stabilus ir matavimai tiksūs.

EDX analizė patvirtino, kad fosfogipsas yra sudarytas daugiausia iš kalcio sulfato dihidrato, tačiau jame taip pat yra nedidelis kiekis papildomų elementų, kurie gali būti siejami su gamybos procesu arba aplinkos poveikiu. Anglis bei aluminis gali atsirasti ir nuo pavyzdžio laikiklio.

Atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) ir Rentgeno fluorescencinės spektroskopijos (XRF) metodais atliktos tikslinės cheminės sudėties analizės rezultatai pateikti 2 lentelėje. Rezultatai rodo, kad pagrindinis fosfogipso mėginiuose aptinkamas metalas yra kalcis, kurio kiekis AAS metodu nustatytas 19,25 %, o XRF analizės rezultatai parodė šiek tiek didesnę procentinę dalį – 20,39 %. Taip pat nustatyta, kad analizuotų mėginių elementinė sudėtis yra panaši, o gautos vertės reikšmingai nesiskiria. Be kalcio, mėginiuose randami nedideli kiekiai priemaišinių elementų, tokių kaip varis, magnis, cinkas, geležis, stroncis, aliuminis ir silicis. Kitų metalų kiekis yra labai mažas arba yra žemiau pačio metodo aptikimo ribos.

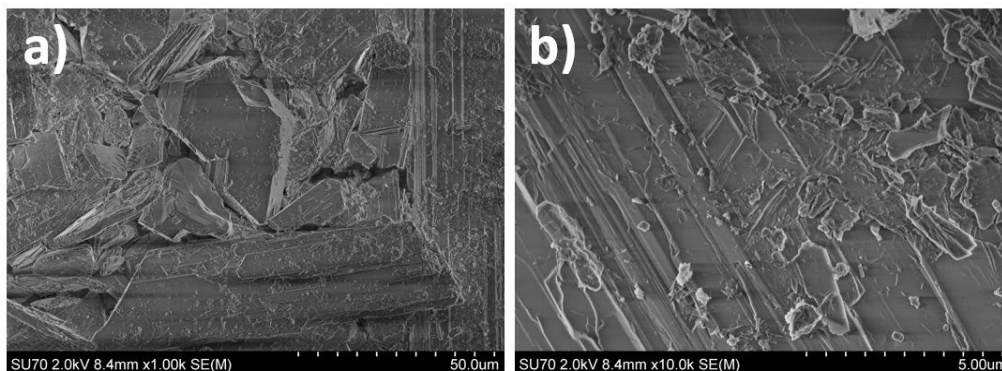
2 lentelė. Fosfogipso mėginio metalų kiekio nustatymas AAS ir XRF analizių metodais.

Metalas	AAS (masės, %)	XRF (masės, %)
Varis	0,00064	-
Magnis	0,0022	-
Cinkas	0,011	-
Geležis	0,021	0,027
Stroncis	0,994	0,502
Kalcis	19,25	20,39
Aliuminis	-	0,0647
Silicis	-	0,371

3.1.5 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM).

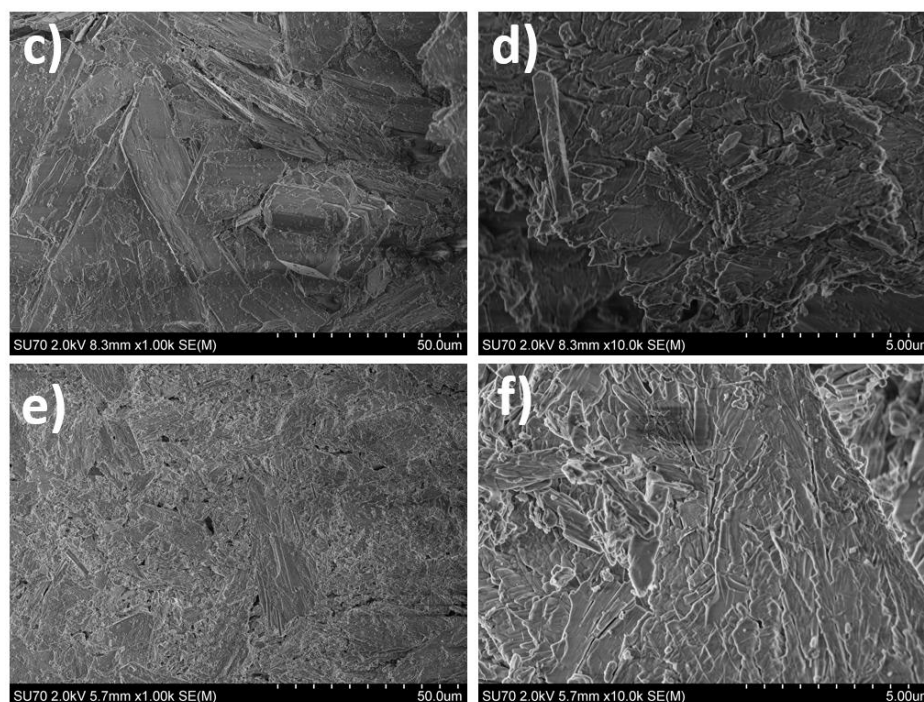
Mėginių paviršiaus morfologija buvo ištirta skenuojamąja elektronine mikroskopija (SEM). Siekiant įvertinti mikrostruktūrinius pokyčius esant skirtingoms temperatūrinėms sąlygoms, buvo analizuojami šie mėginiai - nekaitintas fosfogipsas, 100 °C ir 150 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas bei 1000 °C temperatūroje iškaitintas fosfogipsas. Šiame skyriuje pateikiami tik iš viršutinės žaliavos dalies gauti tyrimo duomenys, kadangi iš vidurinės ir apatinės dalies paimtų mėginių rezultatai buvo identiški.

Nekaitinto fosfogipso paviršiaus mikrostruktūra (20 pav. a, b) sudaro 20 – 30 μm dydžio plokšti bei pailgi kristalai, išsidėstę įvairiomis kryptimis. Tokios formos kristalai būdingi kalcio sulfato dihidratui ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Didinant vaizdą matyti, kad šiuos didelius kristalus dengia mažesnės dalelės, kurios gali būti susijusios su šalutinėmis fazėmis.



20 pav. Nekaitinto mėginio SEM nuotraukos prie skirtingo didinimo.

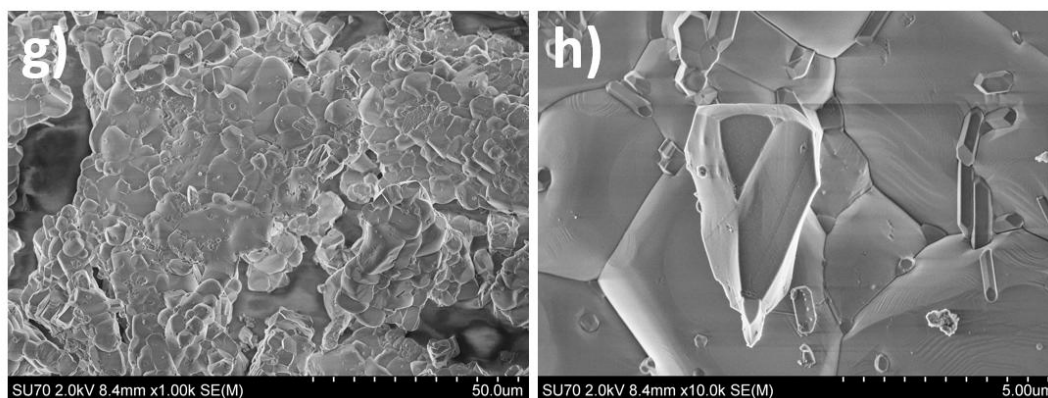
100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso SEM nuotraukose (21 pav. c, d) matomi kristalai ryškesni, šiurkštesni, o tai gali sąlygoti, kad mėginyje pradeda vykti pirminiai dehidracijos procesai. Nors sluoksniuota kristalinė struktūra vis dar matoma, paviršius tampa labiau fragmentuotas, matomi įtrūkimai. Lyginant su 150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso mėginiu (21 pav. e, f), galima įžvelgti dar didesnius paviršiaus įtrūkimus, o tai rodo galimą hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) susidarymą.



21 pav. 100 °C temperatūroje (c - 50 µm, d - 5 µm) bei 150 °C temperatūroje (e - 50 µm, f - 5 µm) išdžiovintų mėginių SEM nuotraukos prie skirtingo didinimo.

1000 °C temperatūroje kaitinto fosfogipso pavyzdžio (22 pav. g, h) mikrostruktūra visiškai pasikeitusi. Susiformuoja dideli, aiškiai apibrėžti ir kompaktiški kristalai. Paviršius tampa lygus, be matomų porų ar įtrūkimų, o tai gali sąlygoti, kad fosfogipsas visiškai pavirto į netirpųjį anhidritą

(CaSO_4). Tad galima daryti išvadą, kad fosfogipso kristalinė struktūra panaši į kalcio sulfato dihidrato kristalinę struktūrą bei įrodo, kad terminė transformacija keliant temperatūrą vyksta nuosekliai.

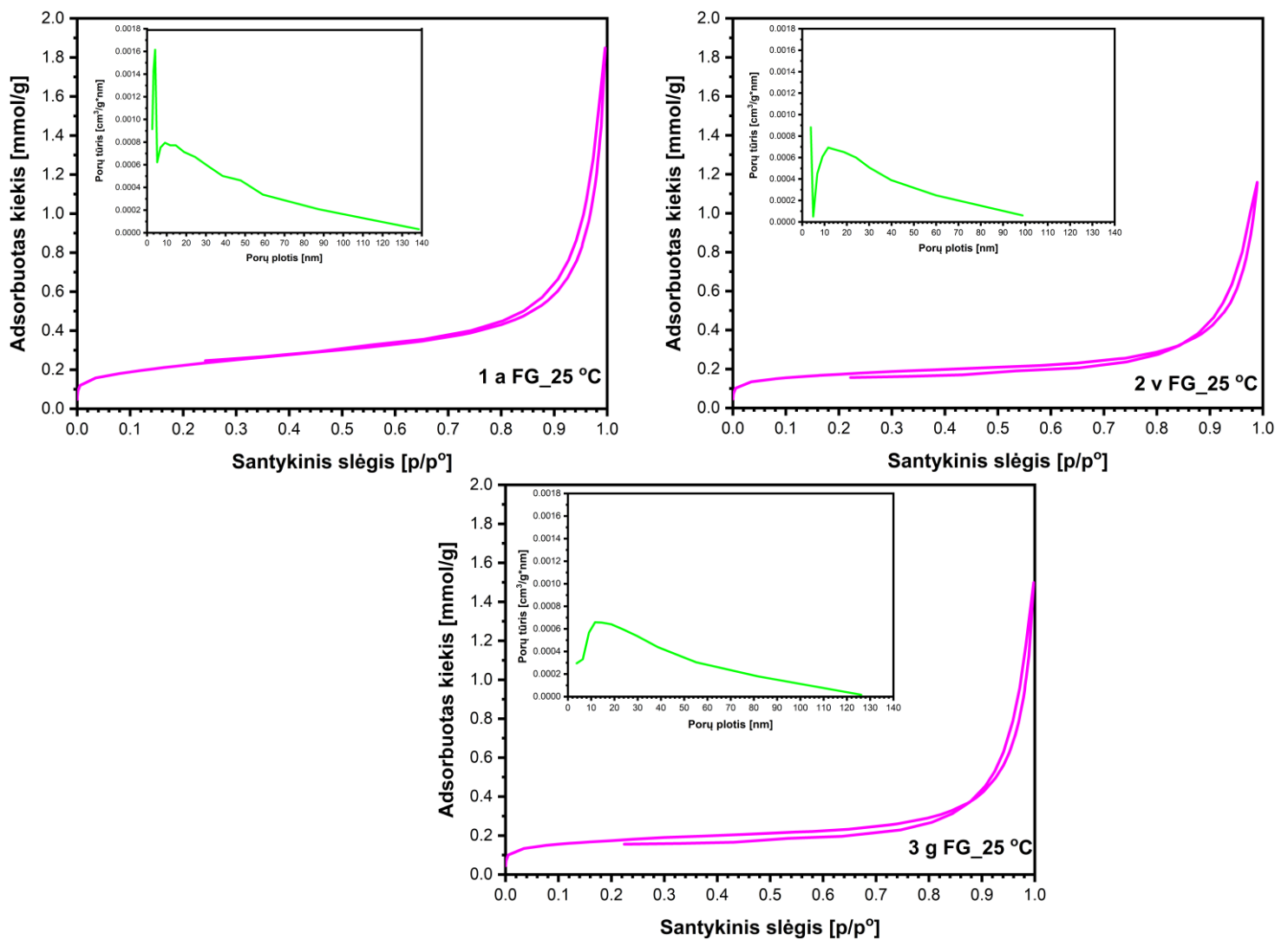


22 pav. 1000 °C temperatūroje kaitinto mėginio SEM nuotraukos prie skirtingo didinimo.

3.1.6 Specifinio paviršiaus ploto analizė (BET).

Fosfogipso mėginių specifinio paviršiaus ploto ir poringumo įvertinimas buvo atliktas naudojant Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodą. Ši analizė leido nustatyti tiriamų mėginių porų dydžių pasiskirstymą, paviršiaus struktūros pokyčius bei atitinkamai priskirti adsorbcijos-desorbcijos izotermos tipą. Šiame skyriuje nepateikta 1000 °C temperatūroje iškaitintų fosfogipso mėginių BET analizė, kadangi šis metodas nėra tinkamas apibūdinant tankių, mažai poringų medžiagų struktūras (22 pav.).

Nekaitinto FG mėginio (23 pav.) rezultatai rodo, jog azoto adsorbcijos-desorbcijos izotermos paimitos iš skirtingų vietų yra labai panašios. Galima matyti, jog grafikų kreivės yra būdingos tiek II, tiek IV tipo izotermoms. II tipo izotermos būdingos tokioms medžiagoms, kurių struktūra neporėta arba makroporėta, pasižymi grįžtamuju adsorbcijos pobūdžiu ir nenutrūkstamu adsorbcijos didėjimu be aiškos pusiausvyrinės plokštumos. Tuo tarpu IV tipo izotermos, būdingos mezoporiniams adsorbentams, kurios turi negrįžtamą adsorbciją dėl porose vykstančių kapiliarinės kondensacijos procesų [49].



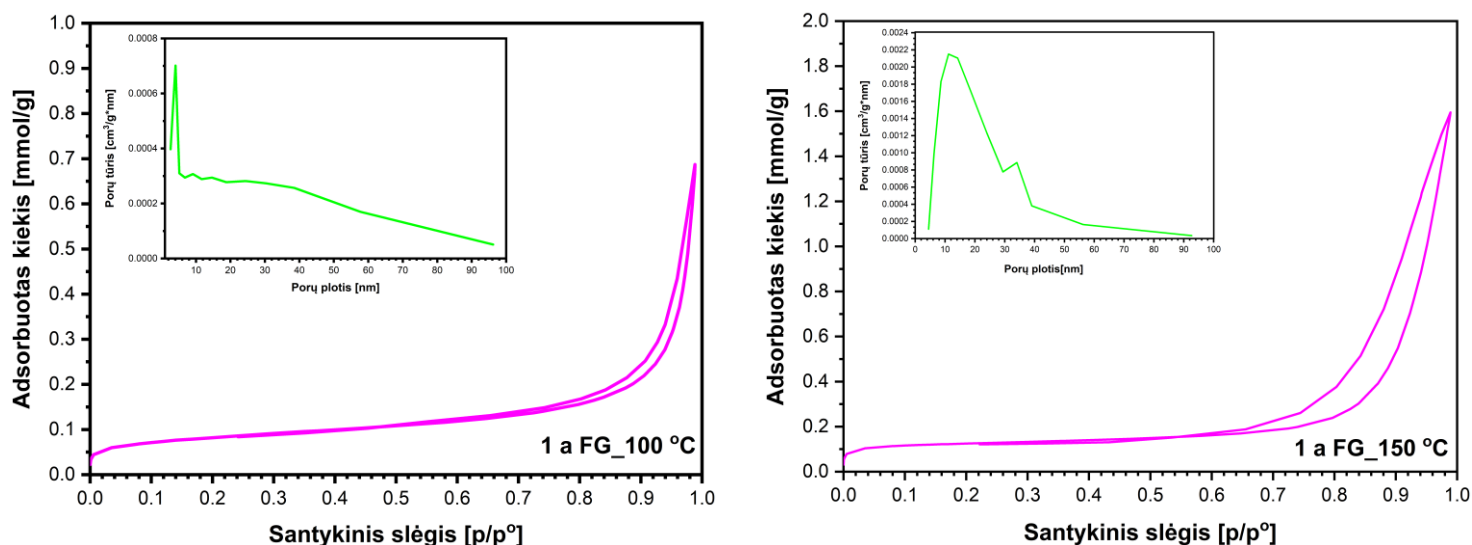
23 pav. Nekaitinto fosfogipso mėginių, paimtų iš skirtingų vietų (iš viršaus, iš vidurio ir iš apačios) BET tyrimo rezultatai.

Tačiau, šiuose fosfogipso mėginiuose nėra visiškos adsorbcinės prisotinimo plokštumos, kas rodo nukrypimą nuo tipiško II ir IV tipo izotermų elgesio. Tai leidžia manyti, kad mėginiai turi heterogenišką porų struktūrą su skirtingų dydžių poromis, kurios lemia nevienodą adsorbcijos dinamiką. Be to, desorbcijos proceso metu pastebėta H3 tipo histerezės kilpa, kurios adsorbcijos ir desorbcijos šakos yra labai arti viena kitos. Šis reiškinyb būdingas medžiagoms, kurių poros yra netaisyklingos formos [49]. Tai tik įrodo, kad mėginio paviršius yra grublėtas, o porų forma ne visiškai homogeniška.

BJH (Barrett–Joyner–Halenda) metodu atlikta porų dydžio analizė (23 pav. žalia kreivė) parodė, kad fosfogipso mėginiai turi plataus diapazono poringumą, su ryškiu maksimumu apie 5 nm ir dauguma porų, kurių dydis yra 10 – 35 nm intervale. Tai patvirtina, kad mėginiai yra sudaryti iš mezoporų, tačiau jų poringumo pasiskirstymas nėra vienalytis, kas gali turėti įtakos jų adsorbcinėms savybėms.

Taigi nekaitinto fosfogipso mėginių BET analizė atskleidė, kad fosfogipso paviršiaus struktūra yra nehomogeniška, o jo poringumas daugiausia yra mezoporinis.

100 °C bei 150 °C temperatūroje išdžiovintų fosfogipso mėginiai pasižymi mezoporine struktūra (24 pav.).



24 pav. 100 °C temperatūroje (kairė) ir 150 °C temperatūroje (dešinė) išdžiovintų mėginių BET tyrimo rezultatai.

150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso mėginyje dominuoja 10–15 nm dydžio mezoporos, o mažesnių porų kiekis sumažėjo, kas galėtų reikšti, jog vyksta vidinis struktūros pertvarkymas. Be to, platesnė histerezės kilpa rodo, kad poros tapo netaisyklingesnės, kas gali daryti įtaką adsorbcinėms savybėms.

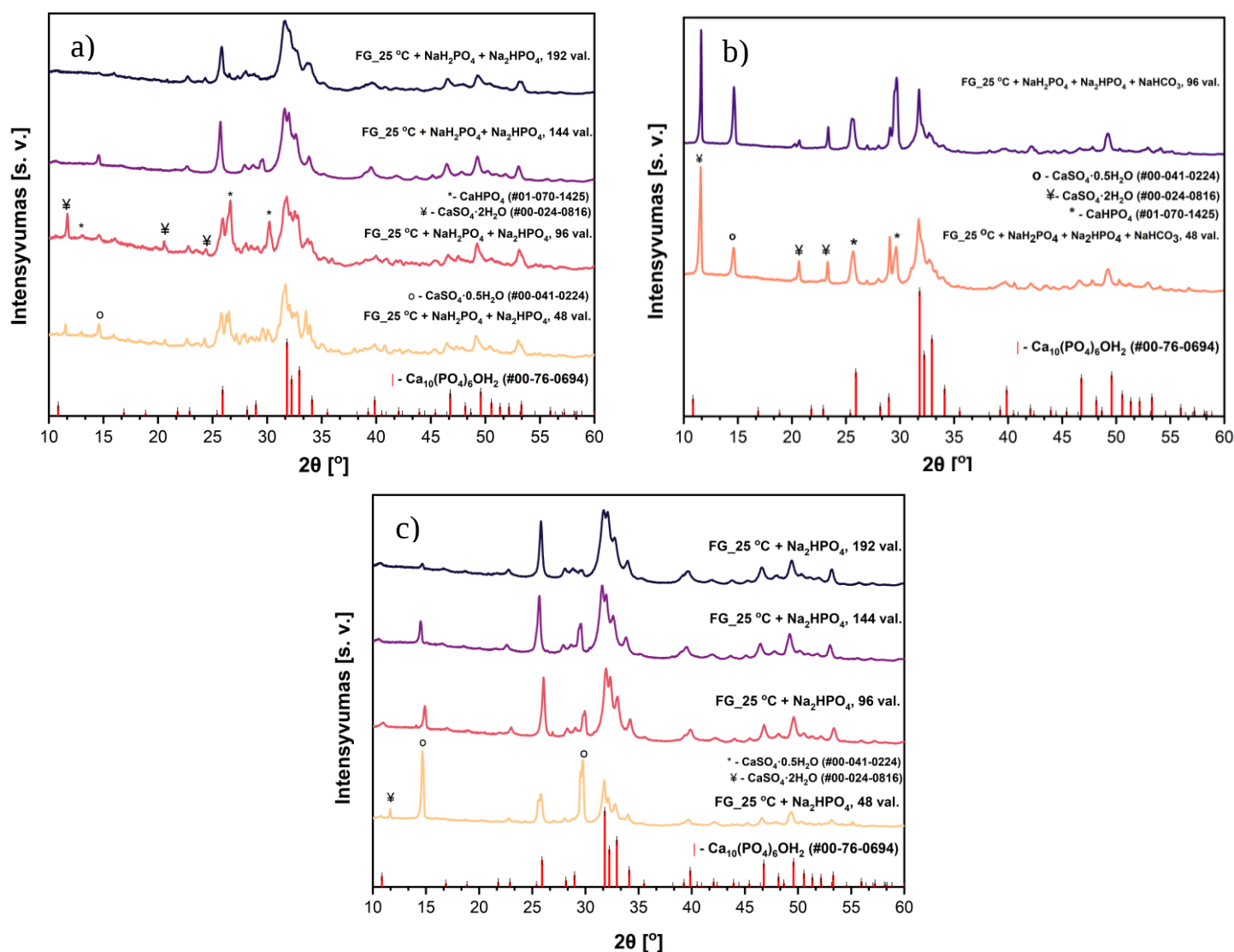
3.2 Kalcio hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso tirpinimo - nusodinimo metodu

Įvertinus fosfogipso mėginių fizikines bei chemines savybes aprašytas 3.1 skyriuje, jie toliau buvo naudojami susintetinti kalcio hidroksiapatito miltelius taikant tirpinimo – nusodinimo metodą. Sintzei pasirinkti keturi FG mėginiai – nekaitinti, 100 °C bei 150 °C temperatūroje išdžiovinti ir 1000 °C temperatūroje iškaitinti. Jų sintezės eiga buvo vykdoma pagal 2.3 skyriuje aprašytą metodiką, mechanizmas schematiškai pavaizduotas 10 paveiksle. Be to, ankstesni tyrimai parodė, kad FG mėginių savybės (tiek fizikinės, tiek cheminės) reikšmingai nesiskiria priklausomai nuo to, iš kurios žaliavos dalies (apatinės, vidurinės ar viršutinės) jie paimti. Todėl tolesniam sintezės procesui bei rezultatų analizei buvo naudojami tik viršutinės dalies mėginiai, siekiant užtikrinti darbo nuoseklumą ir optimizuoti analizės apimtį.

Šioje darbo dalyje pateikiami kalcio hidroksiapatito mėginių, gautų tirpinimo - nusodinimo sintezės metodu, rezultatai. Sintezės produktai buvo charakterizuoti taikant įvairius analizės metodus: fazinis grynumas įvertintas XRD, funkcinės grupės identifikuotos naudojant FTIR, paviršiaus morfologija ištirta naudojant SEM, savitasis paviršiaus plotas ir porų pasiskirstymas įvertintas BET bei cheminė sudėtis nustatyta naudojant EDX analizę.

3.2.1 Sintezės produktų fazinio grynumo įvertinimas XRD analizės metodu.

Iš nekaitinto fosfogipso sintezių produktų Rentgeno difrakcinės analizės rezultatai pateikiami 25 paveiksle. Siekiant nustatyti fosfogipso konversiją į kalcio hidroksiapatitą ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHA) buvo sudaromos kelios sintezės sąlygos - naudojami skirtingi fosfatų šaltiniai (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3) bei taikomi įvairūs reakcijos laikai (48 val., 96 val., 144 val., 192 val.).



25 pav. CHA pavyzdžių, gautų iš nekaitinto fosfogipso mėginių naudojant: a - NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinį; b - NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ir NaHCO_3 mišinį; c - Na_2HPO_4 , XRD difraktogramos.

XRD difraktogramos (25 pav., a) rodo, kad sintezės produktai skiriasi priklausomai nuo naudojamų reagentų ir reakcijos trukmės. Ankstyvose sintezės stadijose (48 val. ir 96 val.) vis dar pastebimos intensyvios gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) smailės, kas rodo nevysiską kalcio hidroksiapatito fazinį grynumą dėl esančių neištirpusių pirminių junginių. Tačiau po 144 val. reakcijos, priklausomai nuo naudojamų fosfatų šaltinių, gipso ir hemihidrato smailės reikšmingai sumažėja, o hidroksiapatitas tampa dominuojančia faze. XRD spektruose hidroksiapatito fazės susidarymą patvirtina ryškios difrakcijos smailės, kurios sutampa su literatūriniais $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ difrakciniais duomenimis (#00-76-0694). Tris intensyviausias CHA smailes galima stebėti tarp $2\theta \approx 31\text{--}33^\circ$ (atitinkamai (211) – 100 %, (112) – 81.6 %, (300) – 58.9 %), kas patvirtina aukštą susiformavusio hidroksiapatito fazinį grynumą.

Verta pažymėti, jog mėginiai, sintetinti naudojant tik Na_2HPO_4 , net ir po 144 val. reakcijos vis dar turėjo nesureagavusio hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) fazę, nors jos kiekis sumažėjo, kai reakcijos trukmė buvo pratęsta iki 192 val. Įdomu tai, kad naudojant NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinį, CHA fazė susiformavo žymiai greičiau – jau po 144 val., o tai rodo, kad toks reagentų derinys efektyviau skatina hidroksiapatito formavimąsi.

Be to, į sintezės procesą įtraukus reagentą NaHCO_3 , buvo tikimasi gauti hidroksiapatitą, kuris geriau imituotų natūralią kaulinio audinio struktūrą. Tačiau difraktogramos rodo (25 pav. b), jog po 48 val. reakcijos mėginyje vis dar aptinkama daug pašalinių priemaišų, o hidroksiapatitui būdingos smailės nėra intensyvios. Po 96 val. reakcijos padidėja hemihidrato smailių intensyvumas, kas galėtų reikšti, jog NaHCO_3 naudojimas be papildomos pH kontrolės bei kitų kontroliuojamų sąlygų nėra tinkamas gauti aukšto fazinio grynumo kalcio hidroksiapatitą.

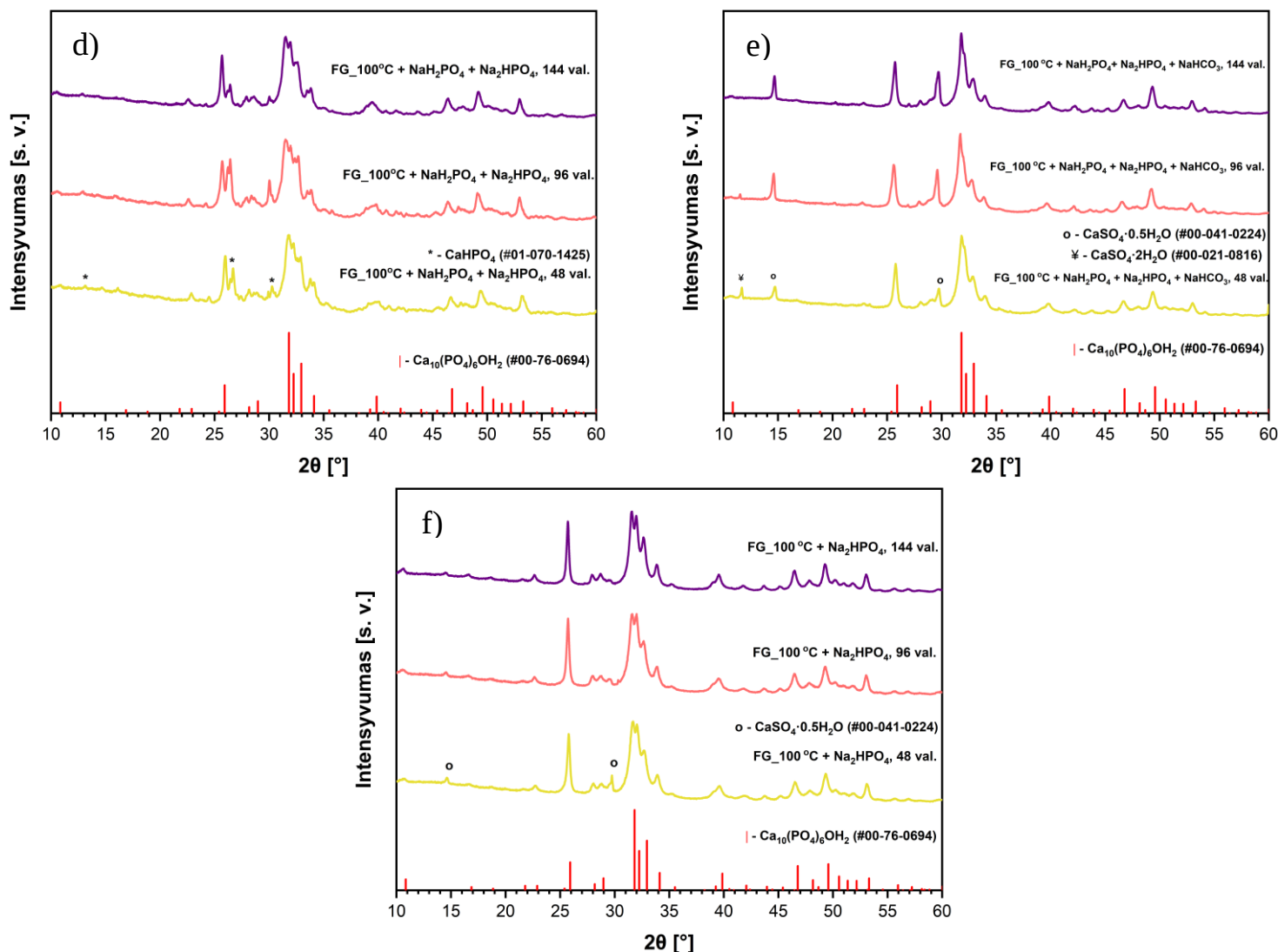
Apibendrinant, XRD analizė parodė, kad taikant optimalius sintezės parametrus (144 – 192 val. reakcijos laiką ir tinkamą fosfatų šaltinių derinį) iš nekaitinto fosfogipso galima efektyviai susintetinti aukšto fazinio grynumo kalcio hidroksiapatitą.

Fosfogipso mėginiai, išdžiovinti 100°C temperatūroje, buvo panaudoti CHA sintetinti analogiškomis sąlygomis, naudojant skirtingus fosfatų šaltinius (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3) bei taikant įvairius reakcijos laikus (48 val., 96 val., 144 val.). Iš rezultatų, pateiktų 26 paveiksle, galime pastebėti, jog naudojant Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį, po 48 val. reakcijos vis dar buvo matomos monetito smailės (26 pav. d). Po 96 val. reakcijos CHA smailės tapo dominuojančios, o priemaišų likučiai mažai pastebimi. Vis dėlto, reikšmingas skirtumas pastebėtas po 144 val. reakcijos, kadangi iš XRD difraktogramų matyti, jog susiformavo vienfazis CHA, kas rodo, kad šis fosfatų derinys yra efektyvesnis hidroksiapatito sintezei.

Na_2HPO_4 kaip vienintelio fosfatų šaltinio naudojimas CHA sintetinti leido gauti panašius rezultatus kaip ir fosfatų mišinio atveju. Po 48 val. identifikuojamos hemihidrato smailės. CHA fazės

formavimosi procesas vyko greičiau nei su Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišiniu, bet pilnai hidroksiapatito kristalizacijai pasiekti buvo reikalingas ne mažiau kaip 144 val. reakcijos laikas (26 pav. f).

Be to, įtraukus NaHCO_3 į sintezės procesus, buvo gauti gana perspektyvūs rezultatai. Jau po 48 val. buvo matomos CHA smailės (26 pav. e). Vis dėlto, visose reakcijos trukmėse išliko hemihidrato likučiai, jo kiekis netgi šiek tiek padidėjo po 96 val. ir 144 val. reakcijų. Tai leidžia daryti prielaidą, jog karbonatų buvimas nedaro reikšmingos įtakos nepageidaujamų sulfato fazių eliminavimui, tačiau neutrali arba šiek tiek šarminė pH terpė, susidariusi dalyvaujant NaHCO_3 , vis tiek sudaro palankias sąlygas formuotis CHA fazei.

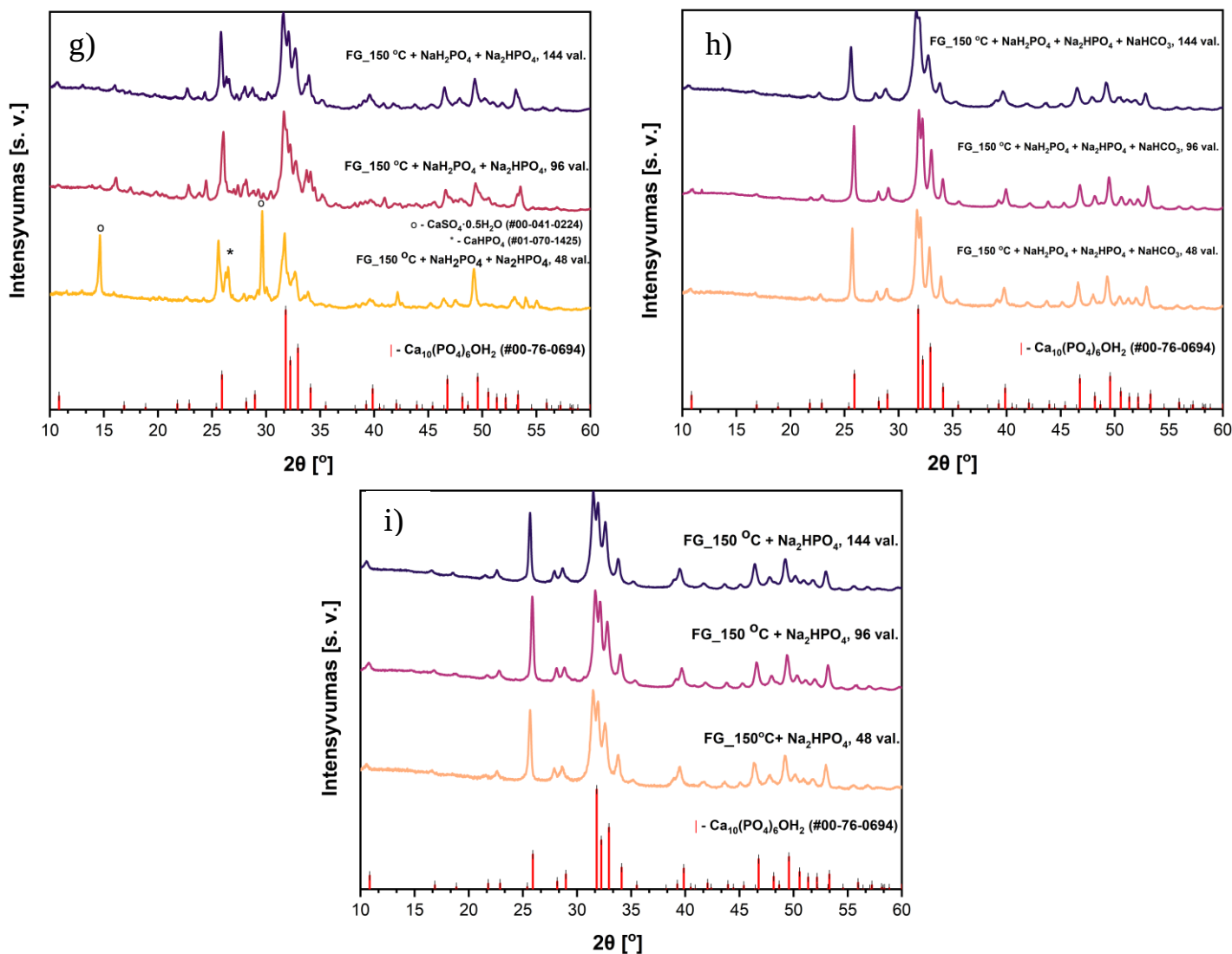


26 pav. CHA pavyzdžių, gautų iš išdžiovintų 100 °C temperatūroje fosfogipso mėginių naudojant: d - NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinį; e - NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ir NaHCO_3 mišinį; f - Na_2HPO_4 , XRD difraktogramos.

Apibendrinant galima teigti, kad 100 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas gali būti sėkmingai panaudotas hidroksiapatito sintezei, tačiau optimaliam rezultatui būtina parinkti tinkamus

reagentus ir pakankamą reakcijos laiką. Geriausias fazinis grynumas buvo pasiektas naudojant Na_2HPO_4 bei Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį po 144 val. reakcijos, tačiau net ir sintezė su NaHCO_3 gali būti tinkama CHA gauti.

Greitesnė kristalizacija ir ryškesnės CHA smailės matomos, kai pradinėmis medžiagomis buvo naudoti $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdžiovinti fosfigipso mėginiai (27 pav.). Kaip galime matyti, analizės rezultatai rodo aiškų CHA fazės susidarymo intensyvumą jau pradinėse sintezės stadijose.



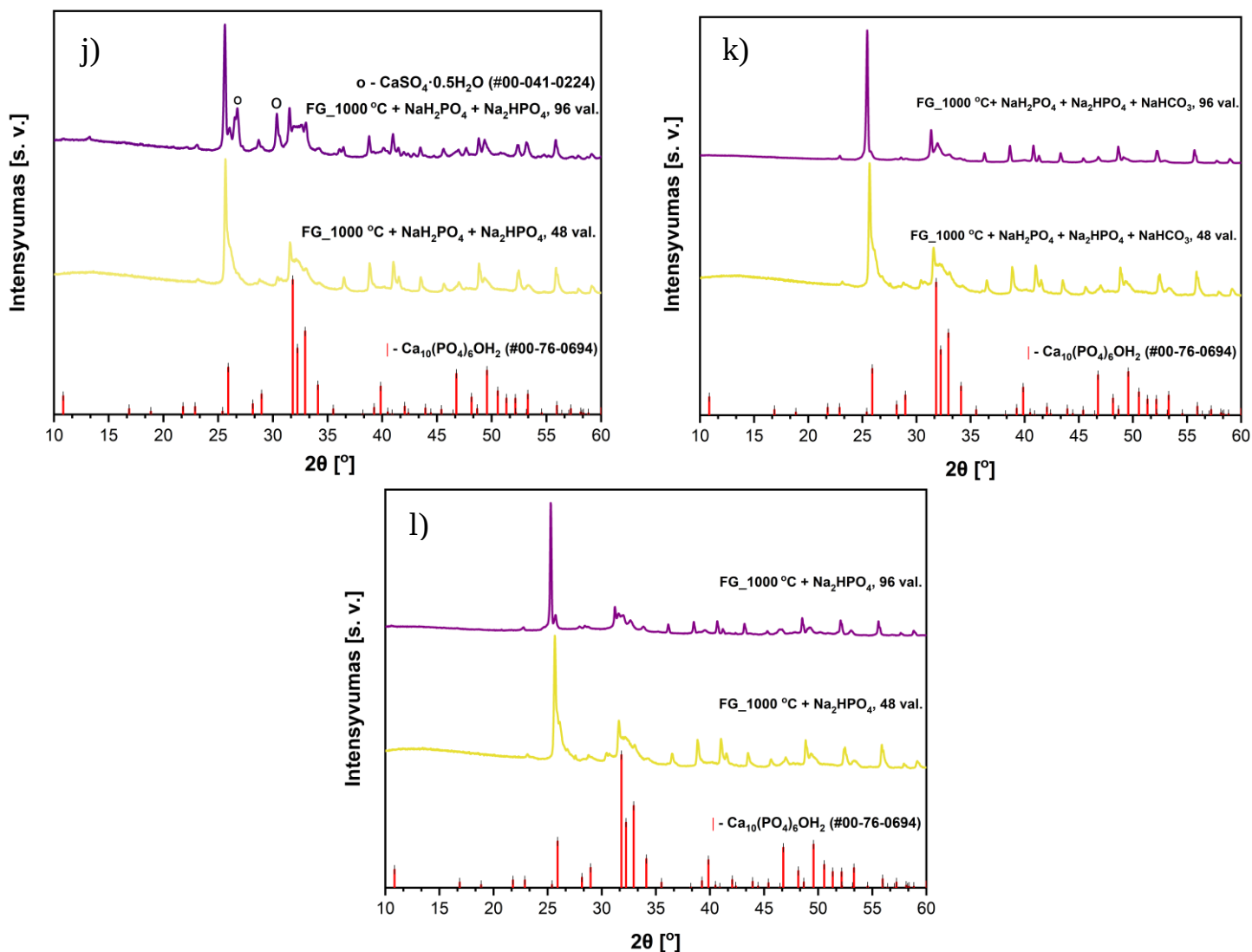
27 pav. CHA pavyzdžių, gautų iš išdžiovintų $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje fosfigipso mėginių naudojant: g - NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinį; h - NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ir NaHCO_3 mišinį; i - Na_2HPO_4 , XRD difraktogramos.

Naudojant fosfatų šaltiniu Na_2HPO_4 pastebėta, kad aukšto kristališkumo CHA susidarymas jau stebimas ir po 48 val., o po 96 val. bei po 144 val. CHA difrakcinės smailės tampa dominuojančiomis, gautas vienfazis CHA (27 pav. i). Lyginant su $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdžiovintais mėginiais, CHA fazės kristalizacija vyksta gerokai greičiau.

Panašios tendencijos pastebėtos ir naudojant Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį (27 pav. g) bei Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 ir NaHCO_3 (27 pav. h) mišinius. Visais atvejais CHA smailės matomos jau po 48 val., o po 96 – 144 val. jos yra dar intensyvesnės. Ypač ryškios ($2\theta \approx 31.8^\circ$, 32.9° , 34.0°) CHA difrakcijos smailės atitinka standartinius PDF duomenis (#00-76-0694), būdingus kristalizuotam hidroksiapatitui.

Toks skirtumas tarp kitų mėginių gali būti paaiškinamas dihidrato dehidratacija 150°C temperatūroje į hemihidratą, kuris, kaip žinoma, yra termodinamiškai aktyvesnis ir tirpesnis vandeninėje terpėje. Dėl to fosfogipsas greičiau tirpsta vandeninėje reakcijos terpėje, o reikalingi Ca^{2+} jonai lengviau pasiekiami hidroksiapatito formavimuisi [50]. Taip pat galima manyti, kad pašalinus vandenį padidėja paviršiaus reaktyvumas, o tai daro įtakos greitesniems jonų mainams [51]. Galima daryti išvadą, kad 150°C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas yra pats palankiausias hidroksiapatito sintezei, nes jau po 48 – 96 val. stebima akivaizdi CHA kristalų formavimosi pradžia, o po 144 val. susidaro vienfazis, aukštos kristalinės kokybės produktas.

Galiausiai buvo tiriama 1000°C temperatūroje iškaitinto fosfogipso panaudojimo pradine medžiaga galimybės. Sintezių XRD rezultatai pateikti 28 paveiksle.



28 pav. CHA, pavyzdžių, gautų iš iškaitintų 1000 °C temperatūroje fosfogipso mėginių naudojant: j - NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinį; k - NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ir NaHCO_3 mišinį; l - Na_2HPO_4 , XRD difraktogramos.

Difraktogramos rodo, kad visais atvejais hidroksiapatitui (CHA) būdingos smailės yra mažo intensyvumo, arba CHA visiškai nesuformuotos. Galime teigti, kad 1000 °C temperatūroje iškaitintas fosfogipsas (anhidritas) netinkamas hidroksiapatito sintezei tirpinimo – nusodinimo būdu. Toks rezultatas leidžia daryti išvadą, kad anhidritas yra termodinamiškai stabili, kristalinė ir itin mažu tirpumu pasižyminti CaSO_4 forma, kuri vandeninėje terpėje praktiškai neištirpsta. Dėl to neatsiranda pakankamas kiekis Ca^{2+} jonų, būtinų hidroksiapatito formavimuisi [50]. Be to, aukštoje temperatūroje kaitintas fosfogipsas pasižymi sumažintu paviršiaus reaktyvumu, dėl tankios, mažai porėtos struktūros, kaip patvirtino ir BET analizė 3.1.6 skyriuje. Tai dar labiau apsunkina fazinių virsmų eigą tirpinimo – nusodinimo sąlygomis.

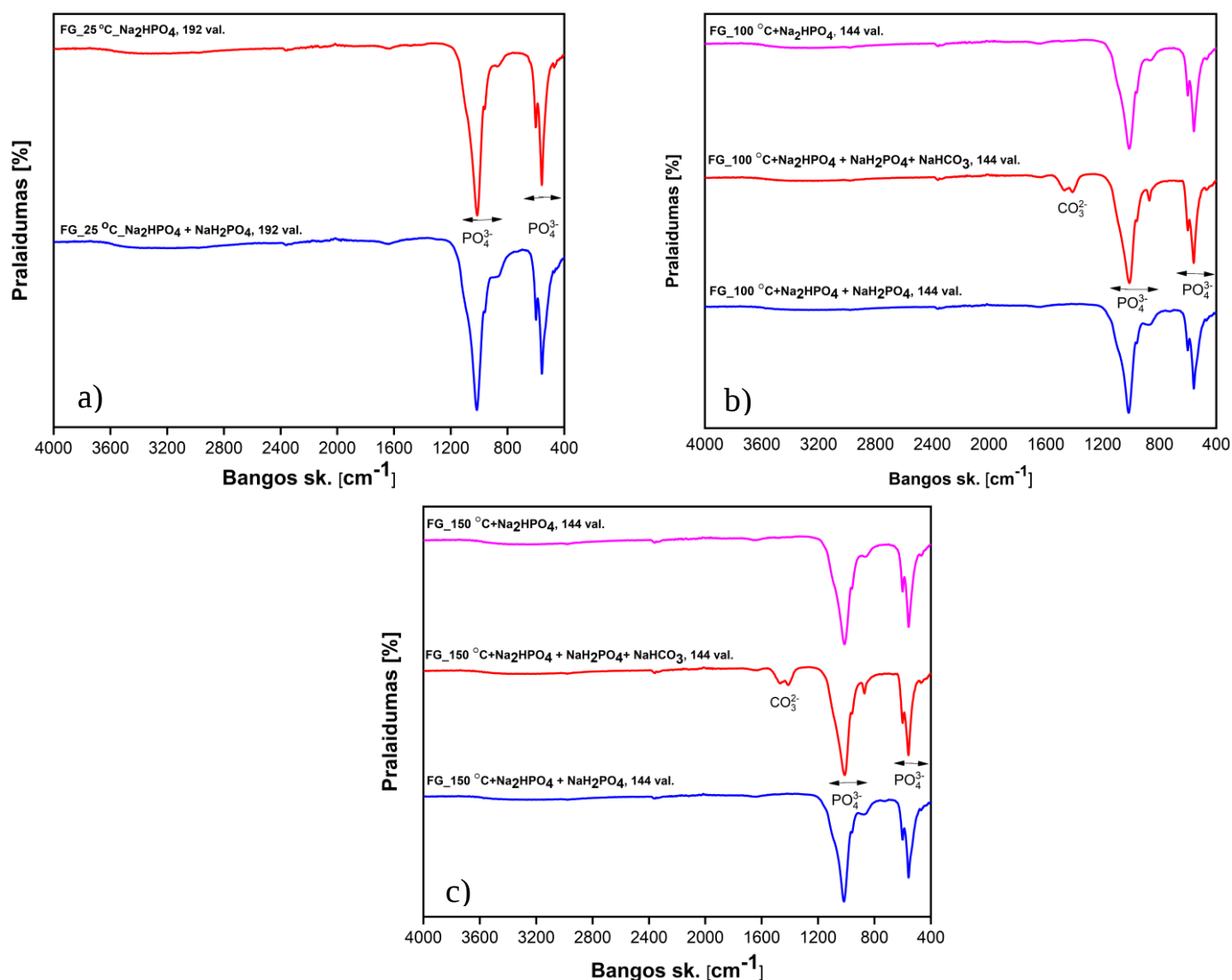
Remiantis gautais XRD analizės rezultatais, galima daryti išvadą, kad efektyviausias kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) susidarymas pasiekiamas naudojant nekaitinto fosfogipso, Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį arba vien tik Na_2HPO_4 po 192 valandas truncančios reakcijos. Panašiai geri rezultatai buvo gauti ir iš 100 °C bei 150 °C temperatūroje išdžiovintų fosfogipso mėginių, kai reakcijos trukmės siekė 144 val. Šiomis sąlygomis susidaro vienfazis hidroksiapatitas.

3.2.2 Funkcinių grupių identifikavimas FTIR spektroskopijos metodu.

Siekiant identifikuoti funkcines grupes geriausiai susiformavusiems kalcio hidroksiapatito (CHA) mėginiams buvo atlikta FTIR analizė. FTIR spektrai pateikti 29 paveiksle. Visuose mėginiuose aiškiai matomos stiprios absorbcijos juostos, būdingos fosfato (PO_4^{3-}) grupei. Spektuose stebimi virpesiai ties: $561 - 602 \text{ cm}^{-1}$, $430 - 470 \text{ cm}^{-1}$, 962 cm^{-1} ir $1048 - 1098 \text{ cm}^{-1}$. Virpesių juostos ties 963 cm^{-1} ir $1020 - 1090 \text{ cm}^{-1}$ atitinka simetrinius ir asimetrinius fosfatinių P–O ryšių virpesius, o žemesnių bangos skaičių ($430 - 470 \text{ cm}^{-1}$ ir $561 - 602 \text{ cm}^{-1}$) srityje esančios smailės priskiriamos O–P–O fosfatinių ryšių virpesiams. [53] Tai rodo, kad sintezės produktai yra hidroksiapatito fazės. Tai patvirtina XRD analizės išvados.

Be to, mėginiuose, kuriuose sintezės metu naudotas NaHCO_3 (29 pav. b, c vidurinės kreivės), fiksuota absorbcijos juosta ties $\sim 1420 - 1460 \text{ cm}^{-1}$, būdinga karbonatų (CO_3^{2-}) grupei. Ši smailė rodo, kad į CHA struktūrą buvo įterptos karbonato jonų priemaišos.

FTIR duomenys koreliuoja su XRD analizės rezultatais ir papildomai patvirtina hidroksiapatito formavimąsi bei esant tam tikromis sąlygomis galimą karbonatų įterpimą į struktūrą.



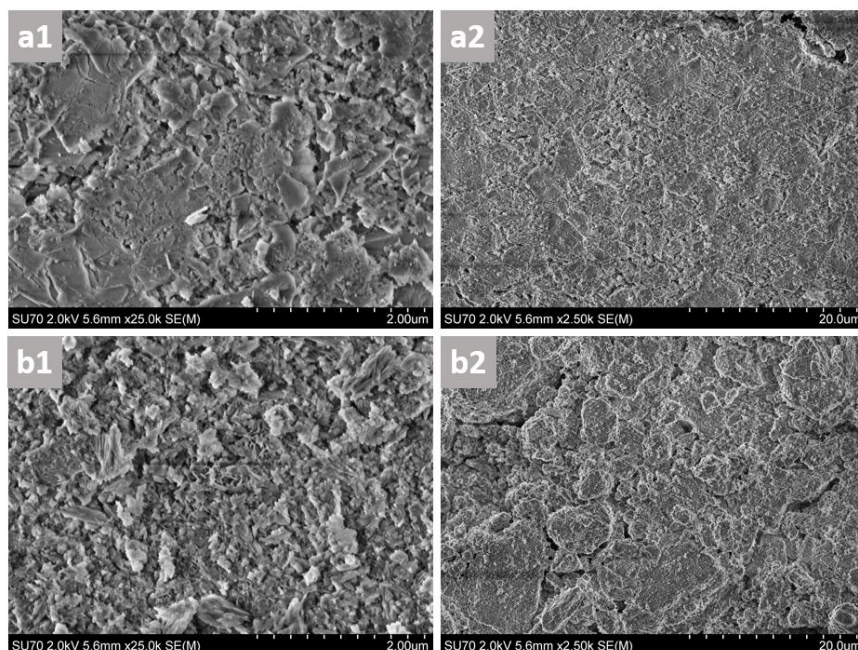
29 pav. CHA mėginių, susintetintų iš skirtingai paruošto fosfogipso (a – nekaitinti mėginiai po 192 val., b – 100 °C temperatūroje išdžiovinti mėginiai po 144 val., c – 150 °C temperatūroje išdžiovinti mėginiai po 144 val.) FTIR spektrai.

3.2.3 Paviršiaus morfologijos SEM tyrimai.

Sintezės produktų paviršiaus morfologija buvo tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Siekiant įvertinti mikrostruktūrinius pokyčius, priklausančius nuo termiškai apdoroto fosfogipso tipo, naudotų reagentų ir reakcijos trukmės, buvo analizuojami mėginiai, gauti iš nekaitinto bei 100 °C ir 150 °C temperatūrose išdžiovintų fosfogipsų.

30 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos pavyzdžių, gautų po 192 val. reakcijos iš nekaitinto fosfogipso. Kai buvo naudojamas NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinys (30 pav. a1, a2), mėginiui būdinga homogeniška, tanki mikrostruktūra. Aiškiai matomi mažo dydžio kristalai, sudarantys vientisą

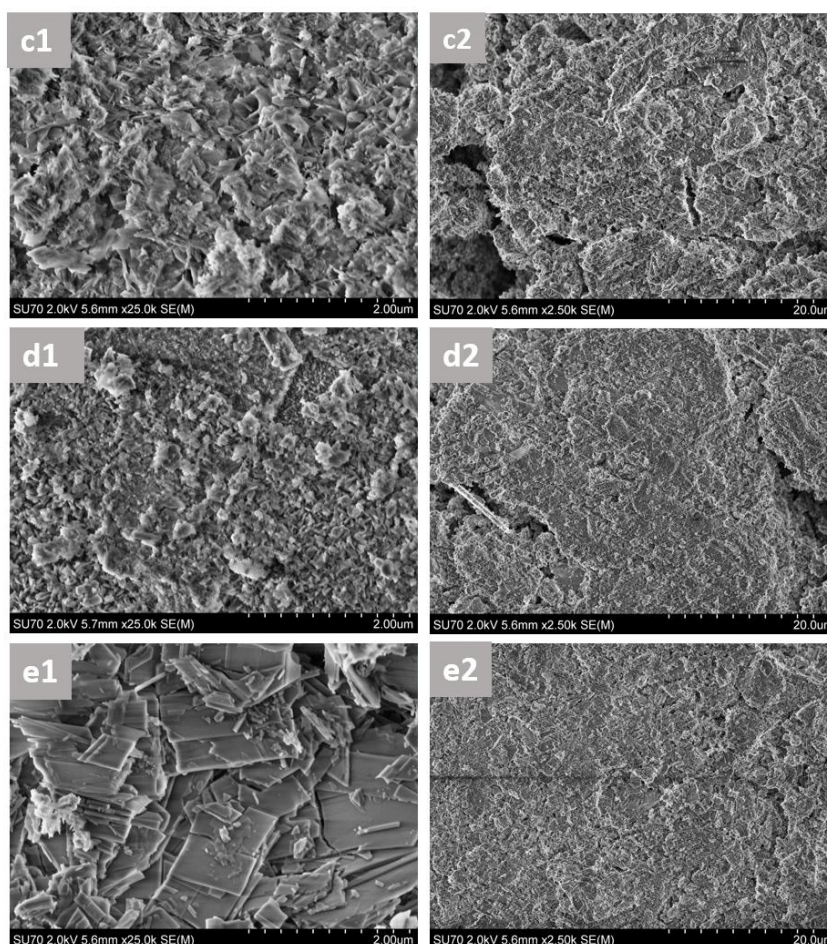
paviršių. Mėginio, susintetinto naudojant tik Na_2HPO_4 po 192 valandų trukusios reakcijos, paviršiaus struktūra yra labiau porėta, o dalelės išsidėsčiusios nevienodai – kai kurios išaugusios į didesnes struktūras su aiškiai išreikšta plokšteline morfologija. Tokie skirtumai gali būti siejami su lėtesniu hidroksiapatito kristalų augimu, leidžiančiu daryti išvadą, esant tokioms sąlygoms vieno fosfato šaltinio naudojimas nėra toks efektyvus formuojant vienalytę ir kompaktišką CHA struktūrą.



30 pav. CHA mėginių, gautų po 192 h sintezės iš nekaitinto fosfogipso (a – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$; b – Na_2HPO_4), SEM skirtingo didinimo nuotraukos.

Apibendrinant, galima teigti, kad NaH_2PO_4 ir Na_2HPO_4 mišinys lemia efektyvesnį $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ susidarymą, užtikrina geresnę kristalinę struktūrą bei vienalytę mikrostruktūrą.

Taip pat buvo vertinama paviršiaus morfologiją susintetintų mėginių, gautų iš $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje išdžiovinto fosfogipso. Analizuoti trys skirtingi sintezės variantai, kuriuose kaip fosforo šaltiniai naudoti: (1) tik Na_2HPO_4 , (2) Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinys bei (3) tas pats fosfatų mišinys papildytas NaHCO_3 . Mėginys, kurio sintezei naudotas tik Na_2HPO_4 (31 pav. e1, e2), pasižymi aiškia kristaline struktūra – matomi dideli, plokšti kristalai, būdingi hidroksiapatitui. Tokia morfologija rodo, kad sintezės procesas vyksta kryptingai ir susidaręs CHA turi aukštą kristališkumo laipsnį. Tuo tarpu sintezės, kur naudotas Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinys (31 pav. c1, c2) produkto paviršiuje pastebimi smulkesnių ir ne tokios aiškos geometrijos dalelių susidarymas. Tai leidžia daryti prielaidą, kad šis fosfatų mišinys skatina spartesnį dalelių augimą, tačiau dėl didelio jonų kiekio terpėje gali būti ribojamas tolygus ir tvarkingas jų formavimasis. Papildžius fosfatų mišinį NaHCO_3 (31 pav. d1, d2) mėginių morfologija pakinta. Susidaro labiau porėta struktūra, su mažesnėmis ir labiau netvarkingomis dalelėmis. Tai galėtų būti siejama su karbonatų buvimu, kuris keičia pH terpę bei gali trukdyti tolygiai kristalizuotis hidroksiapatito fazei.

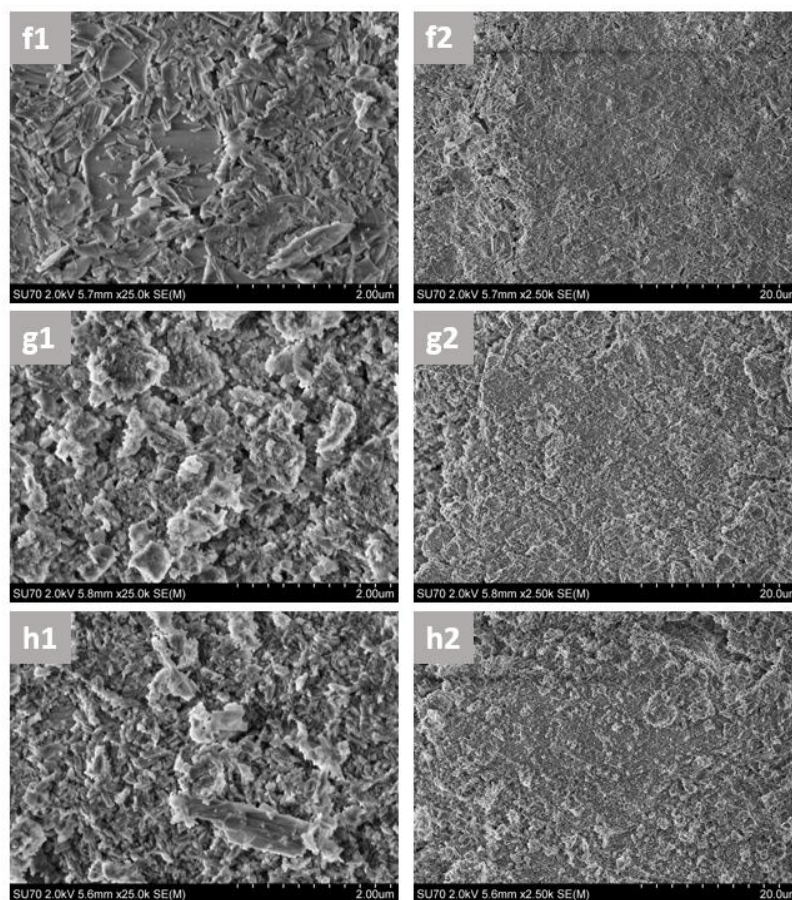


31 pav. CHA mėginių, gautų po 144 h sintezės iš 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso (c – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$; d – fosfatų mišinys + NaHCO_3 ; e – Na_2HPO_4), SEM skirtingo didinimo nuotraukos.

Apibendrinant, galima teigti, kad 100 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas yra tinkamas kaip žaliava hidroksiapatito sintezei, o susidariusi morfologija stipriai priklauso nuo naudotų reagentų. Aiškiausios kristalinės dalelės matomos naudojant tik Na_2HPO_4 . Kitais atvejais susidaro mažesnės dalelės ir tankesnės struktūros.

Buvo įvertinta paviršiaus morfologija ir sintezės produktų, kai pradinė žaliava yra 150 °C temperatūroje išdžiovintas fosfogipsas. SEM vaizdai pateikti 32 paveiksle. Panaudojus Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį, susidarė vienalytis, tolygus ir tankus mikrostruktūrinis paviršius, sudarytas iš smulkių, sferinių dalelių – tai būdinga gerai kristalizuotam kalcio hidroksiapatitui. Toks paviršiaus vaizdas rodo, kad šios reakcijos sąlygos buvo itin palankios hidroksiapatito formavimuisi (32 pav. f1, f2). Kai prie fosfatų mišinio papildomai buvo pridėtas NaHCO_3 , susidarė šiek tiek netolygesnės struktūros. Paviršius tampa labiau porėtas ir mažiau vienalytis. (32 pav. g1, g2). Tai gali būti susiję su karbonatinių anijonų įsiterpimu į susidarančio hidroksiapatito gardelę. Tai patvirtina atlikta FTIR analize (3.2.2 skyrius), kurioje yra užfiksuoti karbonatų (CO_3^{2-}) virpesiai. Kai buvo naudotas tik

Na_2HPO_4 , paviršiaus morfologijoje vyrauja plokštelinės formos kristalai (32 pav. h1, h2). Tai dažnai pasitaikomas reiškinys lėtai susidarančio arba mažesnio grynumo hidroksiapatito fazėms.



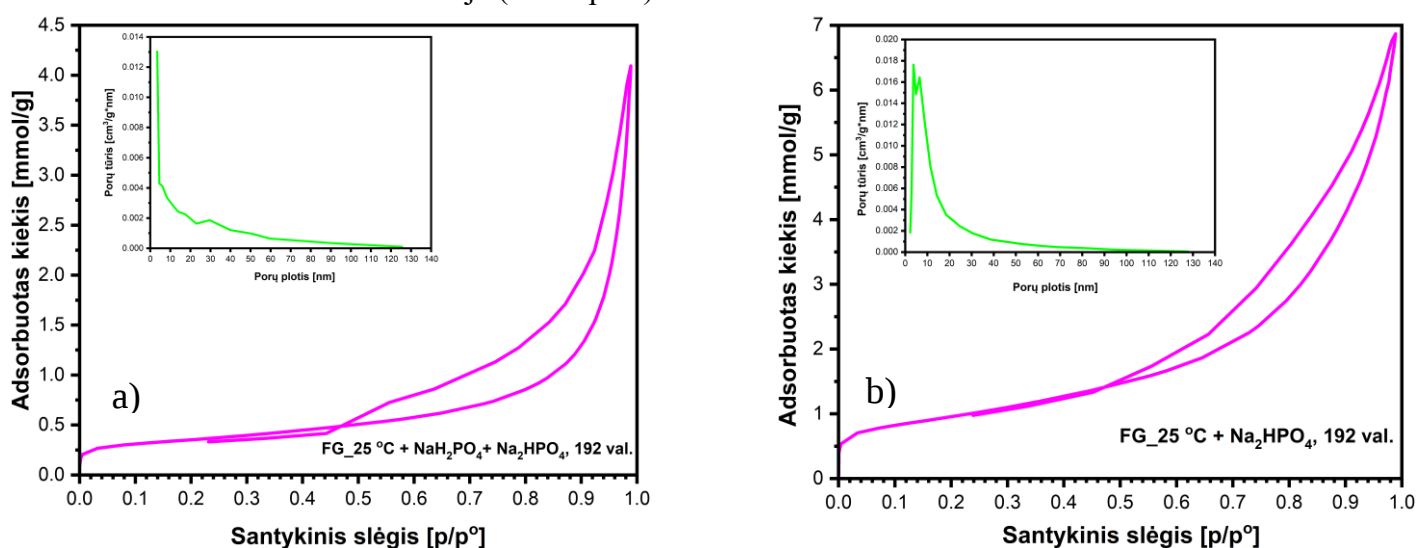
32 pav. CHA mėginių, gautų po 144 h sintezės iš 150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso (f – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$; g – fosfatų mišinys + NaHCO_3 ; h – Na_2HPO_4), SEM skirtingo didinimo nuotraukos.

Apibendrinant, SEM analizės rezultatai aiškiai koreliuoja su prieš tai atliktais tyrimais. Galima teigti, susidariusio kalcio hidroksiapatito morfologines savybes priklauso nuo naudojamo fosfogipso mėginio tipo bei taikytų reakcijos sąlygų.

3.2.4 Savitojo paviršiaus ploto ir poringumo BET analizė.

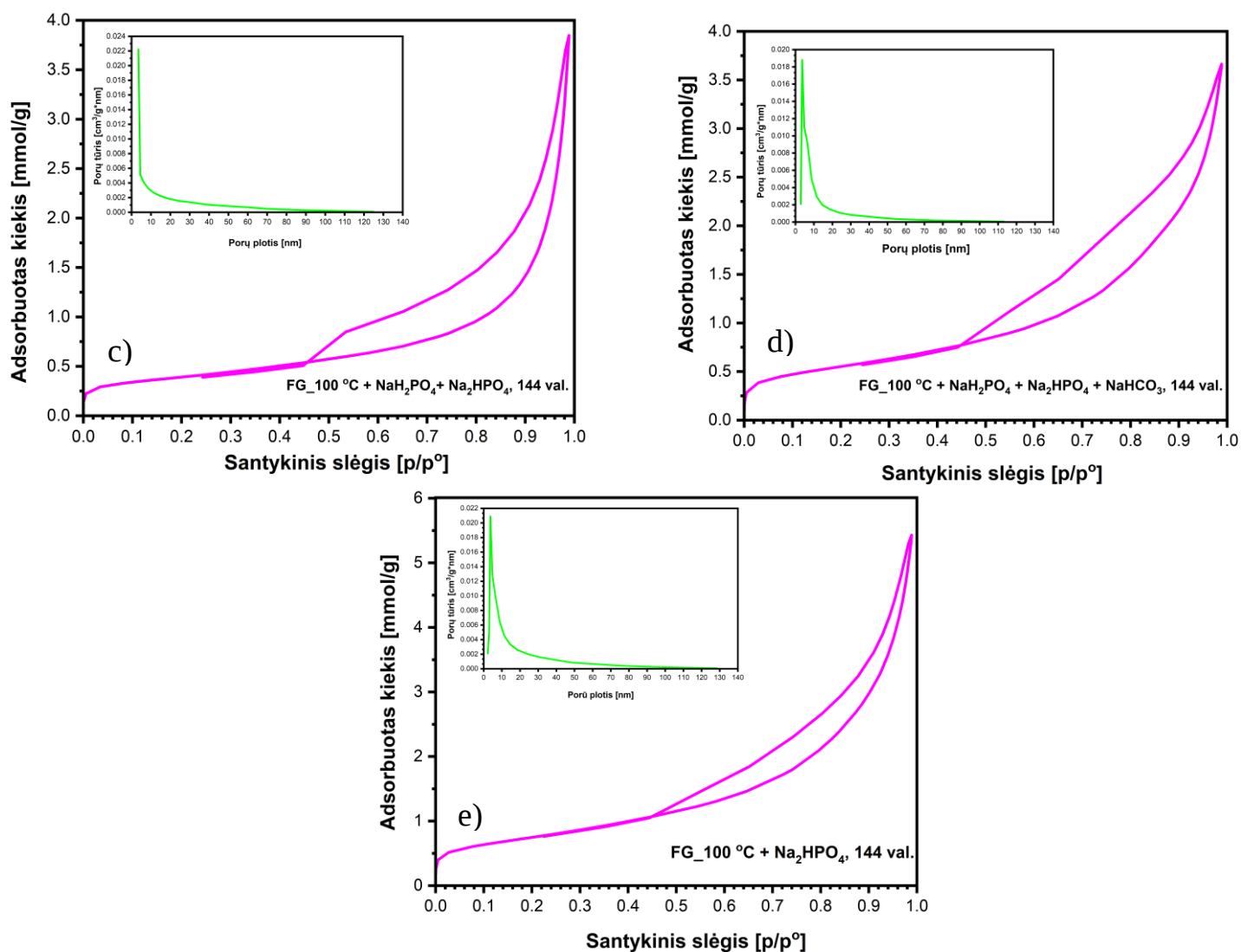
BET analizė buvo atlikta siekiant įvertinti susintetintų kalcio hidroksiapatito (CHA) miltelių poringumą ir savitąjį paviršiaus plotą. Analizuoti keli CHA mėginiai, gauti iš nekaitinto bei 100 °C ir 150 °C temperatūrose išdžiovintų fosfogipsų. Visų mėginių adsorbcijos izotermos atitiko IV tipo izotermas – jos pasižymėjo ryškia histerezės H3 kilpa, susidaranti santykinio slėgio intervale $p/p^0 = 0.8\text{--}1.0$. Toks izotermos tipas būdingas mezoporinėms medžiagoms, kuriose vyksta kapiliarinė kondensacija, o tai patvirtina, kad susintetinti hidroksiapatito mėginiai daugeliu atvejų turi mezoporinę struktūrą (porų dydis – 2–50 nm) [52].

Išsamiau nagrinėjant kiekvieną mėginį, BET analizės rezultatai (33 pav.) patvirtina, kad iš nekaitinto fosfogipso susintetintų hidroksiapatito produktų izotermos abiem atvejais atitinka IV tipą, taip pagrindžiant anksčiau pateiktą teiginį. Šios izotermos pasižymi aiškia histerezės kilpa, susidarančia dėl kapiliarinės kondensacijos porose, kas rodo mezoporinį pobūdį. BJH metodu atlikta porų skersmens analizė parodė, jog abiejuose mėginiuose dominuoja poros, kurių skersmuo svyruoja tarp 5 ir 30 nm. Tarpusavyje lyginant mėginius, pastebėta, kad sintezės produktas, gautas naudojant tik Na_2HPO_4 tirpalą (33 pav. b), pasižymėjo didesniu adsorbuoto azoto kiekiu, o tai reiškia, jog mėginys turi didesnę specifinį paviršiaus plotą bei poringumą, lyginant su mėginiu, kuriame naudotas Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinys (33 pav. a). Šis skirtumas gali būti siejamas su kristalų morfologija: didesnis paviršiaus plotas siejamas su aiškesne, plokštelės formos kristaline struktūra, kuri buvo identifikuota SEM analizėje (žr. 30 pav.).



33 pav. BET rezultatai CHA mėginių, susintetintų iš nekaitinto fosfogipso po 192 val., naudojant skirtingus reagentų mišinius: a - Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 ; b - Na_2HPO_4 .

Panašios tendencijos stebimos ir mėginių, gautų iš 100 °C ir 150 °C temperatūrose išdžiovintų fosfogipsų. 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso atveju (34 pav.) pastebimas nežymus adsorbuoto kiekio sumažėjimas, tačiau izotermų pobūdis išliko nepakitęs – jos taip pat atitinka IV tipą ir pasižymi aiškiai išreikšta H3 tipo histerezės kilpa. Mėginys, kuriame naudotas tik Na_2HPO_4 (34 pav. e) adsorbuotas kiekis siekė apie 6 mmol/g. Tai koreliuoja su SEM (žr. 31 pav.) analizės rezultatais. Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinio (34 pav. c) ir fosfatų mišinio su NaHCO_3 (34 pav. d) atvejais stebimas šiek tiek mažesnis adsorbuotas kiekis, tačiau vis dar atitinka CHA susidarymui būdingą struktūrą.



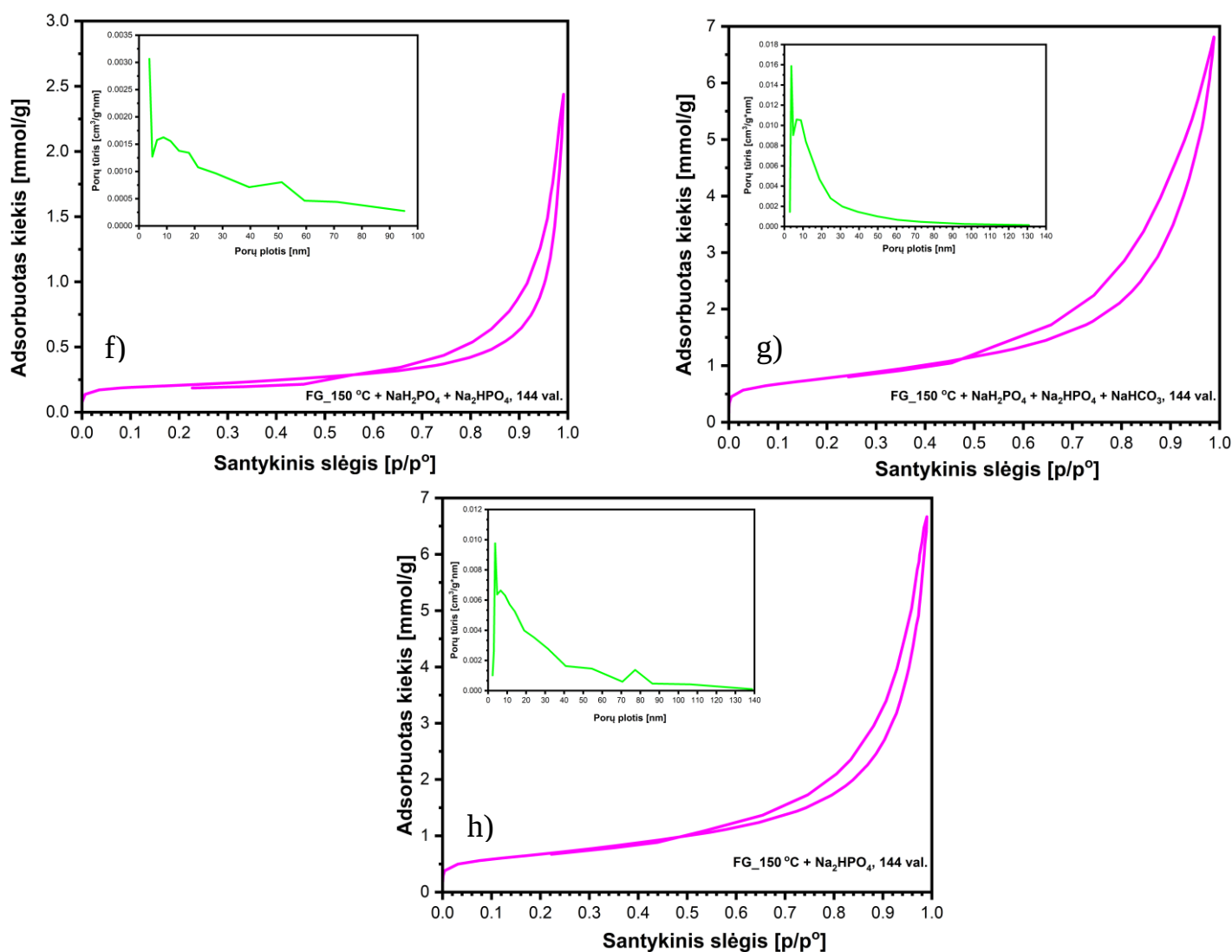
34 pav. BET rezultatai CHA mėginių, susintetintų iš 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso po 144 val., naudojant skirtingus reagentų mišinius: c - Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 ; d - Na_2HPO_4 , NaHCO_3 ir NaH_2PO_4 ; e - Na_2HPO_4 .

150 °C temperatūroje išdžiovintų fosfogipso mėginių analizė (35 pav.) parodė, jog mažiausias adsorbuotas kiekis yra naudojant Na_2HPO_4 ir NaH_2PO_4 mišinį, kuris siekia vos 2 – 3 mmol/g. (35 pav. f) Tairodo, kad mėginys pasižymi tankesne struktūra ir mažesniu savituoju paviršiaus plotu. Tačiau šie rezultatai vis dar laikytini priimtinais CHA sistemai, kadangi BET kreivės pobūdis išliko toks pat – IV tipo su H3 kilpa, o tai rodo struktūrinį CHA buvimą.

Geriausi rezultatai stebimi mėginyje su papildomu NaHCO_3 kiekiu (35 pav. g) bei vien tik su Na_2HPO_4 (35 pav. h), kur adsorbuoti kiekiai beveik siekia 7 mmol/g. Galima daryti išvadą, jog mėginiai turi didelį paviršiaus plotą bei gerai išsivysčiusią porėtą struktūrą. Be to, tokie rezultatai leidžia manyti, kad karbonatų įtraukimas į sistemą gali keisti porų struktūrą ir skatinti didesnio paviršiaus susidarymą. Įdomu pastebėti, jog pirmame (35 pav. f) ir trečiajame mėginyje (35 pav. h)

stebimi ir porų tūrio šuoliai ties 50–60 nm bei 70 – 80 nm, kas gali būti siejama su antrinių aglomeratų formavimusi ar makroporų buvimu.

Apibendrinant, BET ir BJH analizės rezultatai patvirtino, kad visiems mėginiams būdinga mezoporinė struktūra, tačiau porų pasiskirstymas, tūris ir adsorbcijos kiekiai stipriai priklauso nuo naudojamų reagentų ir pradinio fosfogipso terminio apdorojimo.



35 pav. BET rezultatai CHA mėginių, susintetintų iš 150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso, naudojant skirtingus reagentų mišinius: f - Na₂HPO₄ ir NaH₂PO₄; g - Na₂HPO₄, NaHCO₃ ir NaH₂PO₄; h - Na₂HPO₄.

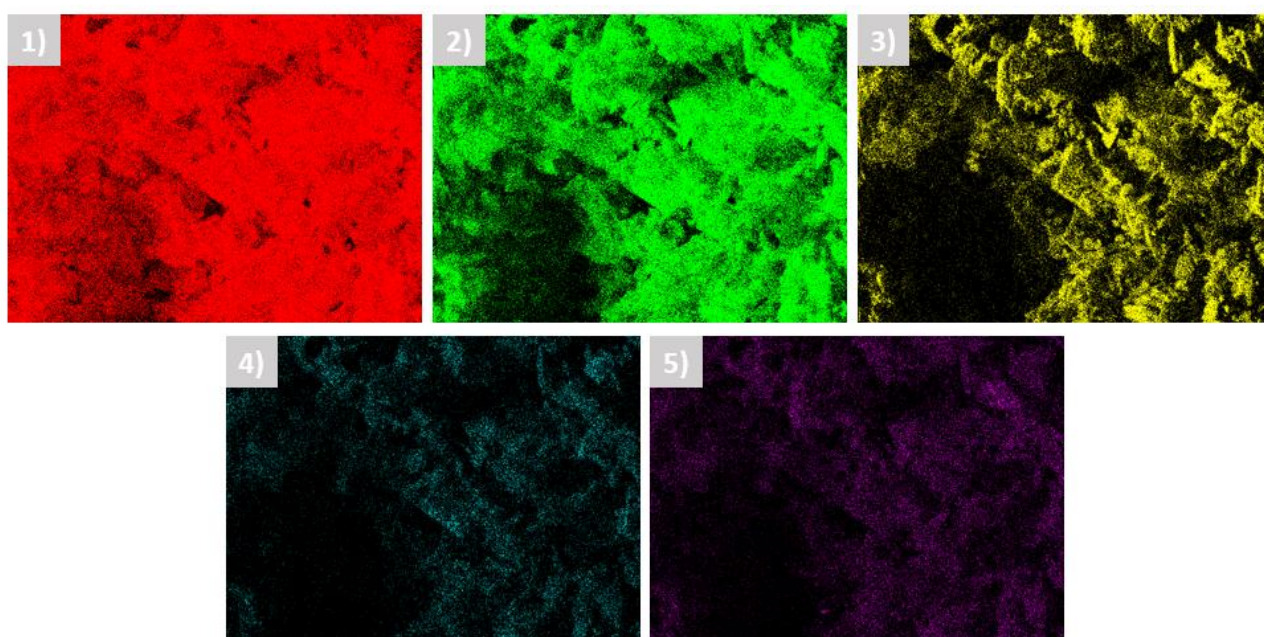
3.2.5 Sintezės produktų cheminės analizės (EDX) rezultatai.

Siekiant nustatyti susidariusių sintezės produktų cheminę sudėtį, atlikta energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDX). Analizuoti mėginiai, gauti iš nekaitinto, 100 °C ir 150 °C temperatūroje apdoroto fosfogipso, sintetinant skirtingomis sąlygomis: naudojant įvairius fosfatų šaltinius (Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, NaHCO₃) bei taikant reakcijos laikus (144 val., 192 val.). Elementinės

analizės rezultatai pateikti 3 – 5 lentelėse, o kai kurių pasirinktų mėginių elementų pasiskirstymai pavaizduoti 36 – 38 paveiksluose.

3 lentelė. Produktų, gautų iš nekaitinto fosfogipso, EDX analizės rezultatai.

Eil. Nr.	Reagentų mišinys	Ca (masės, %)	P (masės, %)	O (masės, %)	Na (masės, %)	Sr (masės, %)	Ca/P
1	25 °C FG + Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄ , po 192 val. reakcijos	31,694	16,489	48,028	1,315	2,473	1,49
2	25 °C FG + Na ₂ HPO ₄ , po 192 val. reakcijos	35,594	16,062	44,414	1,215	2,352	1,71



36 pav. EDX elementų pasiskirstymo žemėlapiai sintezės produkto, gauto iš nekaitinto fosfogipso, po 192 val. sintezės naudojant Na₂HPO₄ mišinį: (1) kalcio (Ca), (2) fosforo (P), (3) deguonies (O), (4) natrio (Na) ir (5) stroncio (Sr) elementų pasiskirstymas.

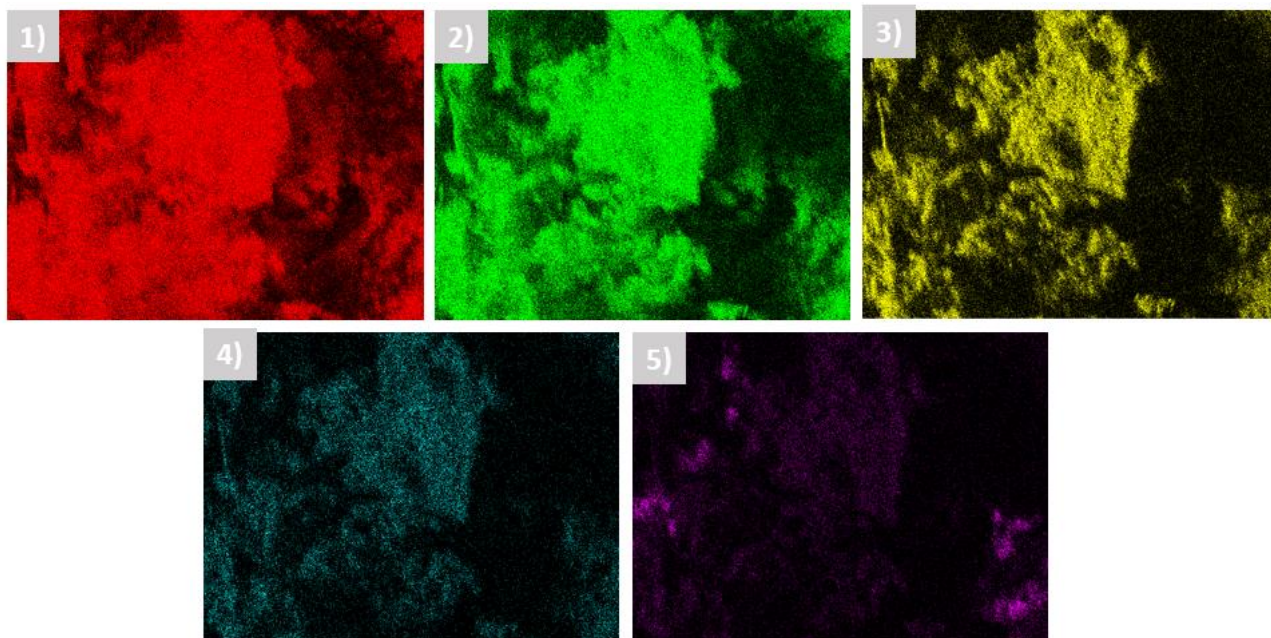
Atlikta EDX analizė parodė, kad pagrindiniai susidariusių junginių elementai yra kalcis (Ca), fosforas (P), deguonis (O), kurie yra būdingi kalcio hidroksiapatitui. Pavyzdžiui, iš nekaitinto fosfogipso susintetintame mėginyje, kur sintezėje buvo naudojamas Na₂HPO₄, o reakcija truko 192 valandas, nustatyta, kad kalcio kiekis siekia 35,59 %, fosforo – 16,06 %, o apskaičiuotas Ca/P molinis santykis yra 1,71. Ši vertė yra artima teoriniam stochiometrinio hidroksiapatito (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) Ca/P santykiui, kuris siekia 1,67, todėl galima teigti, jog šiuo atveju buvo sėkmingai susintetintas hidroksiapatitas (žr. 3 lentelę). Siekiant įvertinti elementų pasiskirstymą susidariusioje fazėje, buvo atliktas elementų pasiskirstymo žemėlapis (element mapping). 36 paveiksle matyti, kad Ca, P ir O yra tolygiai pasiskirstę visame paviršiuje, o tai leidžia teigti, jog susiformavęs junginys yra homogeniškas ir pasižymi aukštu fazės grynumu.

Gautų iš 100 °C temperatūroje po 144 val. išdžiovinto fosfogipso sintezės produktų elementinė sudėtis labai panaši. Pagrindiniai nustatyti elementai išlieka kalcis (Ca), fosforas (P), deguonis (O), kurie yra būdingi kalcio hidroksiapatitui ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ir patvirtina jo susidarymą. Be to, aptikti nedideli natrio (Na) ir stroncio (Sr) kiekiai. EDX duomenys, gauti iš 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso sintezių (4 lentelė), parodė, kad Ca/P santykis svyruoja nuo 1,38 iki 1,64.

4 lentelė. Produktų, gautų iš 100 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso, EDX analizės rezultatai.

Eil. Nr.	Reagentų mišinys	Ca (masės, %)	P (masės, %)	O (masės, %)	Na (masės, %)	Sr (masės, %)	Ca/P
1	100 °C FG + Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 , po 144 val. reakcijos	29,954	16,796	49,197	1,510	2,542	1,38
2	100 °C FG + Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 + NaHCO_3 , po 144 val. reakcijos	28,985	13,746	51,287	2,567	2,025	1,63
3	100 °C FG + Na_2HPO_4 , po 144 val. reakcijos	32,393	15,289	48,303	1,694	2,059	1,64

Mažiausia vertė nustatyta naudojant fosfatų mišinį (Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4), o didžiausia – naudojant tik Na_2HPO_4 (Ca/P = 1,64). Šie rezultatai koreliuoja su SEM ir XRD analizėmis, kurios parodė aiškesnį kristališkumą bei didesnę CHA fazės grynumą pastarajame mėginyje. Be to, pavaizduotas 37 paveiksle Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 mišinio elementinis pasiskirstymas parodo, jog susiformavęs junginys vis tiek formuoja hidroksiapatitui būdingą struktūrą.

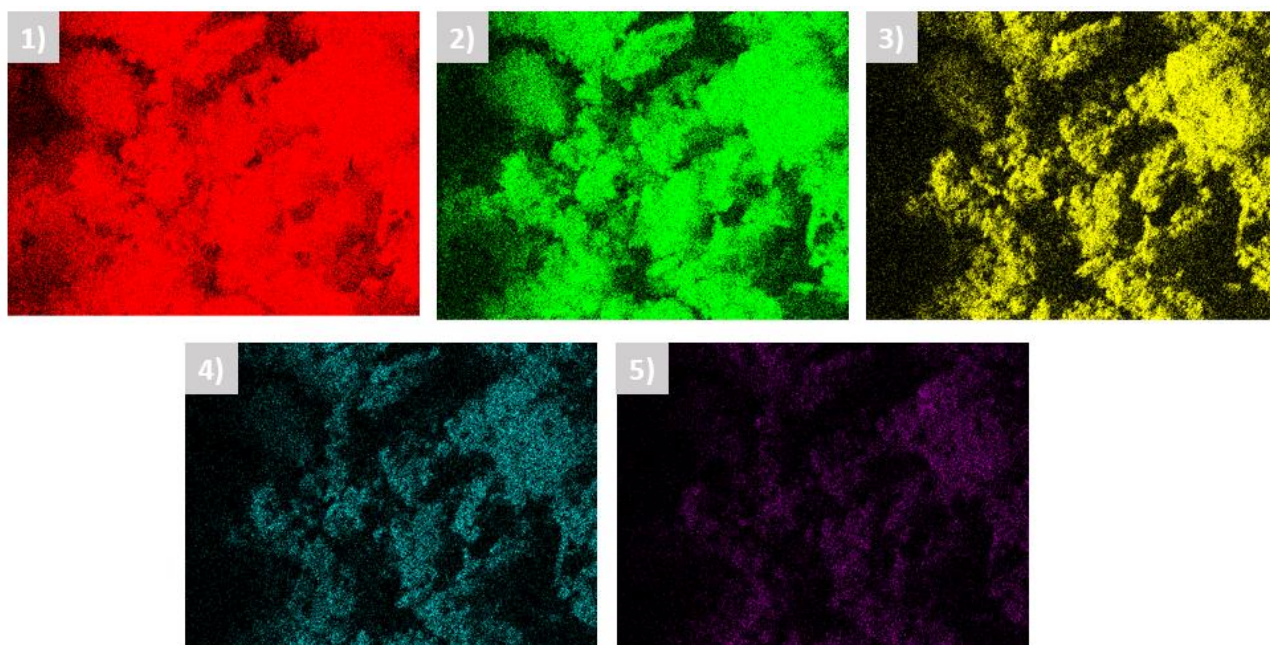


37 pav. EDX elementų pasiskirstymo žemėlapiai 100 °C temperatūroje džiovinto fosfogipso mėginio po 144 val. sintezės naudojant Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 mišinį: (1) kalcio (Ca), (2) fosforo (P), (3) deguonies (O), (4) natrio (Na) ir (5) stroncio (Sr) elementų pasiskirstymas

Gautų iš 150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso sintezės produktų EDX analizė (5 lentelė) parodė šiek tiek žemesnį Ca/P santykį – nuo 1,28 iki 1,67. Tik vienas mėginys, kuriam naudotas papildomai NaHCO₃, pasiekė teorinę 1,67 vertę. Šį rezultatą patvirtina ir 38 paveiksle pavaizduotas tolygus elementų pasiskirstymas per paviršių, tai leidžia manyti, kad karbonatų įvedimas palankiai paveikė hidroksiapatito fazės susiformavimą, stabilizuodamas kristalinę gardelę ir skatindamas homogeniškesnę kristalizaciją. Tačiau nors dalis gautų rezultatų yra šiek tiek mažesni už teorinę vertę, tai nėra vertinama kaip reikšmingas nuokrypis, ypač atsižvelgiant į tai, kad sintezės metu naudotos fosfogipso atliekos, kurių sudėtis gali būti nepastovi. Panašūs Ca/P nuokrypiai aprašomi ir literatūroje: teigiama, kad eksperimentuose, kuriuose naudojami netradiciniai kalcio ar fosforo šaltiniai, gautos vertės dažnai gali svyruoti, tačiau vis tiek leidžia susiformuoti fazėms artimoms hidroksiapatitui [24].

5 lentelė. Produktų, gautų iš 150 °C temperatūroje išdžiovinto fosfogipso, EDX analizės rezultatai.

Eil. Nr.	Reagentų mišinys	Ca (masės, %)	P (masės, %)	O (masės, %)	Na (masės, %)	Sr (masės, %)	Ca/P
1	150 °C FG + Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄ , po 144 val. reakcijos	28,411	17,227	49,934	1,968	2,459	1,28
2	150 °C FG + Na ₂ HPO ₄ + NaH ₂ PO ₄ + NaHCO ₃ , po 144 val. reakcijos	30,096	13,895	50,499	2,971	1,981	1,67
3	150 °C FG + Na ₂ HPO ₄ , po 144 val. reakcijos	28,365	15,982	50,842	2,657	1,886	1,37



38 pav. EDX elementų pasiskirstymo žemėlapiai 150 °C temperatūroje džiovinto fosfogipso mėginio po 144 val. sintezės naudojant Na₂HPO₄ + NaH₂PO₄ + NaHCO₃ mišinį: (1) kalcio (Ca), (2) fosforo (P), (3) deguonies (O), (4) natrio (Na) ir (5) stroncio (Sr) elementų pasiskirstymas.

Apibendrinant, EDX analizės rezultatai visų temperatūrinių sintezės variantų metu patvirtino pagrindinių kalcio hidroksiapatitui būdingų elementų buvimą ir jų molinį pasiskirstymą Ca/P santykio artimą teorinei vertei. Tai leidžia daryti išvadą, jog sintezės sąlygos buvo tinkamos hidroksiapatito formavimuisi. Šie duomenys papildo XRD ir SEM tyrimų rezultatus, leidžiančius visapusiškai įvertinti susidariusių CHA produktų kokybę.

IŠVADOS

1. Fosfogipso atliekų analizės duomenys patvirtino, kad pagrindinė jo sudedamoji dalis yra kalcio sulfato dihidratas (gipsas, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kuris, priklausomai nuo kaitinimo temperatūros, transformuojasi į hemihidratą arba anhidritą. Šios struktūrinės permainos buvo patvirtintos TG-DSC, FTIR ir XRD analizėmis. Iš BET ir SEM tyrimų rezultatų nustatyta, kad didinant temperatūrą fosfogipso struktūra nuosekliai kinta nuo porėtos bei mezoporinės dihidrato formos iki tankios anhidrito struktūros.
2. Pirmą kartą fosfogipso atliekinė žaliava sėkmingai panaudota biokeraminei medžiagai kalcio hidroksiapatitui ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; CHA) sintetinti. Tirpinimo - nusodinimo metodu sintetintų CHA mėginių XRD analizė parodė, kad vienfazis $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ susidaro naudojant nekaitintą fosfogipsą bei fosfogipsą, kaitintą 100 °C ir 150 °C temperatūrose. Naudojant Na_2HPO_4 arba $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$ mišinius, vienfazis CHA susidaro per 192 val. reakcijos, kai naudojamas nekaitintas fosfogipsas, ir per 144 val., kai naudojamas fosfogipsas, kaitintas 100 °C ar 150 °C temperatūrose.
3. XRD analizės rezultatai patvirtina, kad 1000 °C temperatūroje iškaitintas fosfogipsas (anhidritas) netinka hidroksiapatito sintezei dėl labai mažo tirpumo, kuris neužtikrina pakankamo Ca^{2+} jonų kiekio vandeninėje terpėje.
4. BET ir SEM analizės rezultatai leido padaryti išvadą, kad visų CHA mėginių paviršiaus struktūra yra mezoporinė, o paviršiaus plotas ir morfologija priklauso nuo sintezėje naudojamų reagentų. Didžiausias specifinis paviršiaus plotas ir poringumas pasiekiamas naudojant tik Na_2HPO_4 .
5. EDX analizė patvirtino, kad visų sintezės sąlygų metu susidarė kalcio hidroksiapatitui būdinga cheminė sudėtis su Ca, P ir O kaip pagrindiniais elementais. Daugumos mėginių Ca/P santykis buvo artimas teorinei vertei (1,67), o tolygus elementų pasiskirstymas rodo homogenišką kristalinės CHA fazės susidarymą. Tai įrodo, kad pasirinktos sintezės sąlygos buvo tinkamos hidroksiapatito formavimuisi ir koreliuoja su kitų tyrimų rezultatais.
6. Šiame darbe pirmą kartą iš antrinių fosfogipso žaliavų buvo susintetintas aukšto grynumo kalcio hidroksiapatitas, kuris gali būti tinkamas naudoti biomedicinos srityje. Šis darbas atveria naujas perspektyvas tvarioms antrinių žaliavų perdirbimo technologijoms kurti ir gali padėti spręsti pramoninių atliekų, tokių kaip fosfogipsas, panaudojimo problemas Lietuvoje ir tarptautiniu mastu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Europos Sąjunga. (2008). **Direktyva 2008/98/EB dėl atliekų ir tam tikrų direktyvų panaikinimo**. Prieiga per internetą: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>.
2. Bajorinaite, E., Michailova, L., Jureviciute, S., Sokol, D., Stankeviciute, Z., Grigoraviciute, I., Kareiva, A. (2024). Initial evaluation of waste phosphogypsum for its use as a precursor for bioceramic materials. *Inorganic Chemistry*, 35(2). DOI: <https://doi.org/10.6001/chemija.2024.35.2.2>.
3. Leskeviciene, V., Nizeviciene, D. (2014). Ceramic materials in modern industry. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 20, 233–239.
4. Isek, J. I., Kaluderovic, L. M., Vukovic, N. S., ir kt. (2020). Influence of clay minerals on hydroxyapatite synthesis. *Clay Minerals*, 55, 63–70.
5. Chen, Q. J., Ding, W. J., Sun, H. J., Peng, T. J., Ma, G. H. (2020). Sustainable energy preparation of bioceramics. *Energy*, 206, 118148. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118148>.
6. Kovalev, Y. N., Yaglov, V. N., Chistova, T. A., Girinsky, V. V. (2021). Development of advanced ceramics for biomedicine. *Science and Technology*, 20, 493–498.
7. Liu, H., Nie, C. C., Li, H. P., ir kt. (2022). Analysis of advanced bioceramic materials. *Building Materials*, 347, 128500. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildmat.2022.128500>.
8. Qi, J., Zhu, H., Zhou, P., Wang, X., ir kt. (2023). Environmental impacts of hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology*, 20, 10449–10464.
9. Lu, G. R., Feng, Z. H., Xu, Y., ir kt. (2023). Agricultural applications of hydroxyapatite composites. *Agronomy-Basel*, 13, 2726. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy13072726>.
10. Ishikawa, K. (2010). Bone Substitute Fabrication Based on Dissolution-Precipitation Reactions. *Materials*, 3, 1137–1155. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma3021138>.
11. Rashad, A. M. (2017). Phosphogypsum as a construction material. *Journal of Cleaner Production*, 166, 732–743. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.049>.
12. Akfas, F., Elghali, A., Louis, J., Parat, F., Munoz, M. (2023). Geochemical and mineralogical characterization of phosphogypsum. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25357-2>.
13. Davister, A. (1998). Phosphogypsum: A Waste (More or Less Harmful) or a Resource. *IFA Technical Conference*, Marrakech, Morocco.
14. Valančius, Z. (1992). Alfa pushidrato gipso gamybos iš fosfogipso technologiniai pagrindai. Daktaro disertacija. Kaunas: Technologijos universitetas.
15. Crusciol, C., Artigiani, A., Arf, O., Carneis Filho, A., Soratto, R., Nascente, N., Alvarez, R. (2016). Soil fertility and phosphogypsum application in agriculture. *Catena*, 137, 87–99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.09.009>.
16. Blum, S. C., Caires, E. F., Alleoni, L. R. F. (2013). Lime and phosphogypsum application in subtropical soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13, 279–300. DOI: <https://doi.org/10.4067/S0718-95162013005000024>.
17. Muhanbet, A., Khusainov, A., Elubaev, S. (2016). Environmental Safety for Chernozem Soil Fertilized with Phosphogypsum. *MATEC Web of Conferences*, 73, 03010. DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/20167303010>.
18. Phatai, P., Prachumrak, N., Kamonwannasit, S., ir kt. (2022). Zinc-silver doped mesoporous hydroxyapatite synthesized via ultrasonic in combination with sol-gel method for increased antibacterial activity. *Sustainability*, 14, 11756.

19. Food and Nutrition Board IoM. (1997). Calcium. Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride. Washington, D.C.: National Academy Press.
20. Currey, J. D. (1999). The design of mineralized hard tissues for their mechanical functions. *Journal of Experimental Biology*, 202, 3285–3294.
21. Fratzl, P., Gupta, H. S., Paschalis, E. P., Roschger, P. (2004). Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2115–23.
22. Šiaulių rajono savivaldybės visuomenės sveikatos biuras. (2022) Prieiga per internetą: <https://siauliurvsb.lt/2022/06/20/fizinis-aktyvumas-sergant-osteoporoze/>
23. Ma, G. (2019). Three common preparation methods of hydroxyapatite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 688, 033057, 1–12.
24. Liu Q, Huang S, Matinlinna JP, Chen Z, Pan H. Insight into biological apatite: physiochemical properties and preparation approaches. *Biomed Res Int*. 2013;2013:929748.
25. Kuhn, L., Grynpas, M., Rey, C., Wu, Y., Ackerman, J., Glimcher, M. (2008). A comparison of the physical and chemical differences between cancellous and cortical bovine bone mineral at two ages. *Calcified Tissue International*, 83, 146–54.
26. Ma, G., Liu, X. (2009). Hydroxyapatite: Hexagonal or monoclinic? *Crystal Growth & Design*, 9(7), 2991–2994.
27. Hu, S., Jia, F., Marinescu, C., Cimpoesu, F., Qi, Y., Tao, Y., Stroppa, A., Ren, W. (2017). Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory. *RSC Advances*, 7, 21375.
28. Khan, A. S., Chaudry, A. A. (2020). Handbook of ionic substituted hydroxyapatites. Woodhead Publishing.
29. Antoniac, I. V. (2016). Handbook of bioceramics and biocomposites. 1st ed., Springer.
30. Saito, T., Ishikawa, Y., Noda, Y., Yokoi, T., Oshima, Y., Nakamura, A., Matsunaga, K. (2022). Ca-vacancy effect on the stability of substitutional divalent cations in calcium-deficient hydroxyapatite. *Journal of the American Ceramic Society*.
31. Momma, K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.
32. In, Y., Amornkitbamrung, U., Hong, M. H., Shin, H. (2020). On the crystallization of hydroxyapatite under hydrothermal conditions: Role of sebacic acid as an additive. *ACS Omega*, 5, 27204–27210.
33. Dorozhkin, S. V. (2017). Les orthophosphates de calcium (CaPO₄): occurrence et propriétés. *Morphologie*, 101, 334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.morpho.2017.03.007>.
34. Wilson, R. M., Elliott, J. C., Dowker, S. E. P., Rodriguez-Lorenzo, L. M. (2005). Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca-deficient apatite. *Biomaterials*, 26(11), 1317–1327.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.04.038>
35. Biomet Deutschland GmbH, „Bone Substitute Materials.“ Overview, p. 1–16.
36. O'Hare, P., Meenan, B. J., Burke, G. A., Byrne, G., Dowling, D., Hunt, J. A. (2010). Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique. *Biomaterials*, 31, 515–522.
37. Dorozhkin, S. V. (2018). 13 - Calcium-orthophosphate-based bioactive ceramics. In S. Thomas, P. Balakrishnan, M. S. Sreekala (Eds.), *Fundamental Biomaterials: Ceramics* (pp. 297–405). Woodhead Publishing.
38. Zhou, H., Lee, J. (2011). Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 7, 2769–281.

39. Ivanchenko, L., Pinchuk, N. (2003). Making Calcium Phosphate Biomaterials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 42, 357–371.
40. Trigos, J. B. R., Jiménez-Flores, Y., Suárez, V., Suárez-Quezada, M., Nogal, U. (2018). Sol-gel synthesis of calcium-deficient hydroxyapatite: Influence of the pH behavior during synthesis on the structural, chemical composition, and physical properties. *Powder Technology*, 5, 79–84.
DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.76531>.
41. Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E., Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9, 7591–7621.
42. Ma, G. (2019). Three common preparation methods of hydroxyapatite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 688, 033057, 1–12.
43. Zhang, C., Yang, J., Quan, Z., Yang, P., Li, C., Hou, Z., et al. (2009). Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: Controllable synthesis and luminescence properties. *Crystal Growth & Design*, 9, 2725–2733.
44. Klydžiūtė, G. (2023). Magistro baigiamasis darbas: Metalų jonais pakeistų kalcio hidroksiapatitų sintezė hidroterminiu būdu bei savybių tyrimas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas.
45. Monma, H., Kanazawa, T. (1976). The hydration of α -tricalcium phosphate. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84, 209–213.
46. Jiang, D., Li, D., Xie, J., Zhu, J., Chen, M., Lü, X., et al. (2010). Shape-controlled synthesis of F-substituted hydroxyapatite microcrystals in the presence of Na_2EDTA and citric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 30–38.
47. A. Kyono, R. Ikeda, S. Takagi, W. Nishiyasu (2022). Structural evolution of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) during thermal dehydration. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 117, 1-9.
48. H. Boke, S. Akkurt, S. Ozdemir, E. Hale Gokturk, E. N. Caner Saltik (2004). Quantification of CaCO_3 – $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters* 58, 723 – 726.9
49. R. Raiseliene, G. Linkaite, A. Zarkov, A. Kareiva, I. Grigoraviciute (2024). Large-Scale Green Synthesis of Magnesium Whitlockite from Environmentally Benign Precursor. *Materials Letters*, 17, 788.\
50. Antoni, M., Vandecandelaere, N., et al. (2014). *Solubility study of gypsum and hemihydrate in water*. *Journal of Crystal Growth*, **401**, 30–37.
51. Dorozhkin, S. V. (2010). *Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates*. *Acta Biomaterialia*, **6(3)**, 715–734.
52. K. S. W. Sing. (1985) Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & App. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603–619.
53. D. Gopi, E. Shinyjoy, A. Karthika ir kt. (2015). Single walled carbon nanotubes reinforced mineralized hydroxyapatite composite coatings on titanium for improved biocompatible implant applications. *RSC Adv.*, 5, 36766–36778.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

LAURA MICHAILOVA

Kalcio hidroksiapatito sintezė iš fosfogipso

Šiuolaikiniame pasaulyje didėjant oro užterštumui bei kitoms globalinėms krizėms vis labiau aptariamai būdai, kaip apsaugoti aplinką ir mažinti pastebimą atliekų susidarymo šuolį. Protingi turimų išteklių panaudojimai yra vienas svarbiausių visų šalių plėtros garantų, kurie ne tik didina šalies žinomumą užsienio šalyse, bet ir užtikrina saugesnę aplinką ateityje. Ne išimtis yra ir Lietuvoje įmonės „Lifosa“, įsikūrusios Kėdainiuose, fosforo rūgšties gamybos metu susidariusios fosfogipso atliekos, kurios potencialiai galėtų tapti vertingos antrinės žaliavos.

Šiame darbe atliktas išsamus fosfogipso atliekų apibūdinimas, taikant TG-DSC, XRD, FTIR, SEM, BET, EDX, XRF ir AAS analizės metodus. Tyrimo tikslas – įvertinti šių atliekų tinkamumą naudoti kaip žaliavą kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHA) sintezei, taikant tirpinimo – nusodinimo metodą.

Eksperimentiškai nustatyta, kad efektyviausias CHA susidarymas vyksta naudojant nekaitintą arba žemoje temperatūroje (100–150 °C) išdžiovintą fosfogipsą ir Na_2HPO_4 arba $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$, kai reakcija trunka 144 arba 192 valandas. Gauti produktai pasižymėjo mezoporinėmis savybėmis, dideliu paviršiaus plotu ir gerai išreikšta kristaline mikrostruktūra.

XRD ir EDX analizės patvirtino hidroksiapatitui būdingų fazių formavimąsi bei Ca/P santykio artimumą teorinei vertei. SEM ir BET analizės atskleidė, kad morfologinės savybės ir poringumas priklauso nuo naudojamų reagentų – geriausi rezultatai pasiekti naudojant tik Na_2HPO_4 . Tyrimo rezultatai parodė, kad fosfogipsas yra tinkama ir tvari žaliava CHA sintezei, kuri gali būti panaudota medicininiuose taikymuose, kaip pavyzdžiui, dirbtinių kaulų implantų gamyboje.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

Laura Michailova

Calcium Hydroxyapatite Synthesis from Phosphogypsum

Due to growing air pollution and other global issues, environmental protection and waste reduction have become increasingly important. The efficient and intelligent use of available resources is one of the key factors ensuring sustainable development across nations. Such practices not only enhance a country's international reputation but also contribute to a safer and more sustainable future. A relevant example in Lithuania is the phosphogypsum waste generated during phosphoric acid production by the company "Lifosa", located in Kėdainiai, which has the potential to become a valuable secondary raw material.

This study presents a comprehensive characterization of phosphogypsum waste using TG-DSC, XRD, FTIR, SEM, BET, EDX, XRF, and AAS analytical techniques. The aim of the research was to assess the feasibility of using this waste as a raw material for the synthesis of calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CHA) via the dissolution–precipitation method.

The obtained results in this study revealed that the most effective formation of CHA occurs when using untreated or low-temperature (100–150 °C) dried phosphogypsum in combination with Na_2HPO_4 or $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$ mixtures, with reaction durations of 144 and 192 hours. The synthesized products exhibited mesoporous structure, high specific surface area, and well-defined crystalline microstructure.

XRD and EDX analyses confirmed the formation of hydroxyapatite-specific phases and Ca/P ratios close to the theoretical value. SEM and BET analyses indicated that the morphology and porosity of the materials depended on the reagents used, with the best results obtained when using Na_2HPO_4 alone. The findings demonstrate that phosphogypsum is a suitable and sustainable raw material for CHA synthesis, with potential applications in the medical field, such as the production of artificial bone implants.

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju savo darbo vadovui prof. habil. dr. Aivarui Kareivai už visapusišką paramą, suteiktas žinias, supratingumą ir vertingą patirtį viso darbo metu!

Dėkoju dr. Giedrei Gaidamavičienei už atliktas mėginių TG/DSC analizes.

Dėkoju doc. Ingai Grigoravičiūtei už FTIR analizes, pagalbą rengiant pristatymus ir mokslinius darbus bei už dalijimąsi turimomis žiniomis.

Dėkoju dr. Andriui Pakalniškiui už pagalbą atliekant XRD ir SEM analizes.

Dėkoju Dianai Vištorskajai už suteiktas žinias apie EDX analizę.

Dėkoju dr. Ramūnui Levinui už XRF matavimus.

Dėkoju prof. Stasiui Tautkui už atliktas mėginių AAS analizes.

Dėkoju doc. Justinai Gaidukevič už BET matavimus bei pagalbą juos analizuojant.

Taip pat esu dėkinga savo antrajai pusei, artimiesiems už pagalbą, kantrybę ir palaikymą.