Primjena hidroksiapatitne keramike u katalizi

Vilić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:913322

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Vilić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Vilić

Primjena hidroksiapatitne keramike u katalizi

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković
dr. sc. Anamarija Rogina
dr. sc. Dajana Milovac

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Hidroksiapatit (HAP) je najstabilnija kalcij fosfatna sol koja privlači veliku pozornost posljednih nekoliko desetljeća zbog svoje izvrsne biokompatibilnosti, biološke aktivnosti te fleksibilnosti i stabilnosti strukture.

Iako se hidroksiapatit najviše upotrebljava kao biomaterijal, u ovom radu naglasak će biti stavljen na njegovu primjenu u katalizi, koja je također uvelike važna.

Prikazana je primjena hidroksiapatita kao nosača katalitički aktivne tvari, u reakcijama oksidacije i redukcije te u formiranju C-C veza, premda je za neke reakcije nađeno da je i sam hidroksiapatit katalitički aktivan.

Visoka aktivnost, reaktivnost i unikatnost hidroksiapatita kao katalizatora, u kombinaciji s lakoćom uporabe i smanjenjem ekoloških problema, čine ga veoma „poželjnim“ te alternativom za homogene reagense. Zahvaljujući njegovoj strukturi i prostornoj organizaciji, predstavlja značajno otkriće u daljnjem razvoju katalizatora i zadovoljava sve preduslove za uspješnu industrijsku primjenu.

Ključne riječi: hidroksiapatit (HAP), kalcijev fosfat, katalizator

ABSTRACT

Hydroxyapatite (HAP) is the most stabile calcium phosphate salt which draws a lot of attention over the last few decades due to its excellent biocompability, biological activity, flexibility and stability of the structure.

Although hydroxyapatite is mostly used as a biomaterial, this paper will focus on its application in catalysis which is also very relevant.

This paper has shown the use of hydroxyapatite as a carrier of the catalytic active substance, in oxidation and reduction and in the formation of the C-C bonds, although it has been found that for some reactions hydroxyapatite shows itself catalytically active.

High activity, reactivity and uniqueness of hydroxyapatite as a catalyst, its ease of use and the ability of reduction in environmental problems make it preferable as an alternative to homogeneous reagents. Due to its structure and spatial organization it represents a significant breakthrough in the further development of catalysts and serves the needs of successful industrial application.

Key words: hydroxyapatite (HAP), calcium phosphate, catalyst

Sadržaj

1. UVOD 1
2.KATALIZA I KATALIZATORI 2
3. MATERIJALI NA BAZI KALCIJEVIH-FOSFATA 4
3.1. Hidroksiapatit 6
3.2. Dobivanje hidroksiapatita 8
3.3. Porozna i gusta hidroksiapatitna keramika 12
4. PRIMJENA HIDROKSIAPATITNE KERAMIKE U KATALIZI 14
4.1. Izravna sinteza fenola iz benzena preko hidroksiapatitnog katalizatora 14
4.2. Selektivno pretvaranje mliječne kiseline u akrilnu kiselinu preko hidroksiapatitnog katalizatora 16
4.3. Učinkovita sinteza halkonskog derivata kataliziranog pomoću oporabljenog hidroksiapatita 17
4.4. Izravna izrada kristalne hidroksiapatitne obloge(premaza) na cirkoniju procesom plazma elektrolitske oksidacije 19
4.5. Upotreba srebro/hidroksiapatitne pjene kao visoko selektivnog katalizatora za proizvodnju acetaldehida oksidacijom etanola 23
4.6. Heterogeni Ru-hidroksiapatit katalizator za blagu racemizaciju alkohola 25
4.7. Usporedba različitih Lewisovih kiselina podržanih hidroksiapatitom kao novim katalizatorom Friedel - Craftsove alkilacije 27
4.8. Bimetalni sinergistički Au/CuO-hidroksiapatitni katalizator za aerobnu oksidaciju alkohola 29
4.9. Sinteza i karakterizacija srebra dopiranog hidroksiapatitnim nanokompozitnim premazom i procjena antibakterijskoj i korozijskoj otpornosti u simuliranoj tjelesnoj tekućini 30
5. ZAKLJUČAK 33
6. LITERATURA 34
Životopis 36

1. UVOD

Kalcijevi fosfati su spojevi od velikog interesa u interdisciplinarnom području znanosti koje uključuje kemiju, biologiju, medicinu i geologiju. Hidroksiapatit (HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) je najstabilnija kalcij fosfatna sol, a bitne je važnosti za katalizu, industriju gnojiva, farmaceutske proizvode, procese za pročišćavanje vode, pripremu biokompatibilnih materijala itd. Također, najbitnija je anorganska komponenta tvrdih tkiva kralježnjaka (primjerice, kostiju i zubi) .

Zahvaljujući visokom stupnju stabilnosti i fleksibilnosti apatitske strukture, moguć je velik broj ionskih izmjena, kako kationskih, tako i anionskih.

Kao katalizator ili nosač katalizatora, hidroksiapatit se naširoko koristi u katalizi zbog svoje jake adsorpcijske sposobnosti, površinske kiselosti ili bazičnosti te sposobnosti ionske izmjene.

U ovom radu, prikazana je primjena hidroksiapatita kao nosača katalitički aktivne tvari, u reakcijama oksidacije i redukcije te u formiranju C - C veze, premda je za neke reakcije nađeno da je i sam hidroksiapatit katalitički aktivan. Primjena hidroksiapatita u reakcijama oksidacije uglavnom uključuje oksidaciju alkohola i dehidrogenaciju ugljikovodika. Formiranje C - C veze uključuje reakcije Claisen-Schmidtove kondenzacije, Michaelovu adiciju, Knoevenagelove reakcije kondenzacije, Friedel-Craftsove reakcije i dr., dok reakcije redukcije uključuju hidrogenolizu i hidrogeniranje.

Obzirom na to da je hidroksiapatit materijal koji se već dugo istražuje, razvijene su brojne metode za njegovu sintezu. Pripravljeno je niz hidroksiapatitnih katalizatora različitih Ca / P omjera koji su karakterizirani brojnim fizikalnim metodama.

2.KATALIZA I KATALIZATORI

Kataliza je promjena brzine kemijske reakcije, a katalizator tvar koja ubrzava kemijsku reakciju, a da se sama ne pojavljuje u konačnom produktu, niti se inače mijenja. Reakcije koje nastaju u prisutnosti ovakvih tvari, katalizatora, nazivaju se katalitičke reakcije. Katalitičko djelovanje objašnjava se stvaranjem nestabilnih međuprodukata (aktiviranih kompleksa) između katalizatora i reaktanta koji dalje reagiraju oslobađajući katalizator i dajući konačne produkte reakcije. Katalitičke reakcije se dijele prema tome u kojem se agregatnom stanju nalaze reaktanti, produkti i katalizator. Prema tom uvjetu razlikujemo homogenu i heterogenu katalizu.[1]

Homogena kataliza opisuje katalizu u kojoj se reaktanti, produkti i katalizator nalaze u istom agregatnom stanju. Ako se katalizator nalazi u agregatnom stanju koji se razlikuje od reaktanta i produkta onda govorimo o heterogenoj katalizi. Značajke koje katalizator posjeduje su aktivnost, selektivnost i stabilnost. Aktivnost katalizatora nam govori koliko se ubrzala reakcija dodatkom katalizatora. Često se aktivnost katalizatora određuje brzinom konverzije mjerodavnog reaktanta. Specifična aktivnost katalizatora se definira brzinom katalitičke reakcije po jedinici aktivne površine, a najviše ovisi o kemijskom sastavu katalitički aktivne tvari.

Kod heterogenih katalizatora od bitne je važnosti veličina površine i dostupnost iste. Kada govorimo o površini, razlikujemo specifičnu i aktivnu površinu katalizatora. Dok specifična površina govori o ukupnoj površini katalizatora, aktivna površina je onaj dio površine na kojoj će se adsorbirati reaktant.

Svosjtvo katalizatora da ubrza željenu reakciju u smjesi različitih reaktanata naziva se selektivnost. Ponekad je selektivnost najvažnija značajka katalizatora, pa se kaže da je bolje da je katalizator manje aktivan, a više selektivan. Još jedna karakteristika dobrog katalizatora je njegova stabilnost. Ona nam govori o njegovom vijeku trajanja, tj. koliko će se moći koristiti katalizator, a da se njegova aktivnost ne smanji do te razine da nam više nije od koristi. Kako pod značajke katalizatora spadaju aktivnost, selektivnost i stabilnost, teško je očekivati da će imati poželjne značajke kod čiste tvari. Tako, kada imamo slučaj katalizatora koji je čista tvar bez ikakvih primjesa, govorimo o jednokomponentnom katalizatoru. U većini slučajeva, kod jednokomponentnih katalizatora nisu zadovoljene značajke katalizatora pa se zadovoljavajuća aktivnost, selektivnost i stabilnost dobiva kombinacijom dvije ili više tvari, i

u tom slučaju imamo višekomponentni katalizator. Kod višekomponentnog katalizatora uglavnom imamo nosač, aktivnu tvar i promotore. Nosač katalizatora koji služi kao vezivo za katalitički aktivnu tvar, često je kemijski inertan prema reaktantima u smjesi.

Ovisno u koju grupu reakcija (homolitičke i heterolitičke) spadaju katalitički aktivne tvari, razlikujemo metale i legure, poluvodiče i izolatore, kao katalitički aktivne tvari. Kako bi se poboljšale selektivnost, stabilnost ili aktivnost, dodaje se katalitički inaktivna tvar pod nazivom promotor.

Dakle, kada je katalizator agregatnog stanja različitog od reaktanta i produkta, govorimo o heterogenoj katalitičkoj reakciji. Najčešće se katalizator nalazi u čvrstom agregatnom stanju, dok reaktanti mogu biti u kapljevitom i/ili plinovitom agregatnom stanju. Uvjet da bi kruti katalizator djelovao na reakciju između plinova i/ili kapljevina je taj da dođe u uži kontakt s reaktantima, na graničnoj površini između površine katalizatora i reaktanata. Iz svega slijedi da je heterogena kataliza omogućena površinskim pojavama od kojih je daleko najvažnija adsorpcija.[2]

3. MATERIJALI NA BAZI KALCIJEVIH-FOSFATA

Kalcijevi fosfati su spojevi od velikog interesa u interdisciplinarnom području znanosti koje uključuju kemiju, biologiju, medicinu i geologiju. Prvi pokušaji utvrđivanja njihovog sastava kemijskim analizama započinju još u prvoj polovici 18. stoljeća sa Berzeliusom. Jedno stoljeće nakon, Hausen dolazi na ideju da različite mješavine kristalnih faza kalcijeva fosfata nazove apatitima.[3]

Jednu od prvih studija, baziranoj na korištenju kalcij-fosfata kao koštanog supstituenta, izveli su Albe i Morrison 1920. godine. Ipak, sve do 1970. godine, sintetizirani kalcij-fosfat nije korišten u većoj mjeri. Ova vrsta materijala ima veliki značaj u medicinskoj primjeni zbog velike sličnosti sa anorganskom komponentom koja predstavlja najvažniji dio većine normalnih (kosti, zubi i dr.) i patoloških (oni koji se javljaju kod raznih oboljenja) tkiva sisavaca. Potencijal keramike kao biomaterijala ogleda se u njenoj kompatibilnosti sa fiziološkim okruženjem (sastoji se od iona koji se obično nalaze u fiziološkom okruženju (Ca, K, Mg, Na i dr.) i iona koji pokazuju ograničenu toksičnost u organizmu (Zr i Ti)).

U trokomponentnom sustavu $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-H_2O postoji jedanaest poznatih nesupstituiranih kalcij-ortofosfata sa Ca/P molarnim odnosom koji se kreće od 0,5 do 2,0, a prikazani su u Tablici 1.

Najvažniji parametri, kada je riječ o kalcij-fosfatnim spojevima, jesu: Ca/P odnos, bazičnost/kiselost i topljivost. Ovi parametri u mnogome ovise o pH vrijednosti same otopine. Smanjenjem Ca/P omjera, kalcij-fosfati postaju topljiviji pokazujući više kisele osobine. Naime, stabilnost, reaktivnost, razgradnja, mehanička svojstva i biološka svojstva kalcijevih fosfata, ovise upravo o širokom spektru udjela kalcija i fosfora u njima. Od svih tih faza, čisti kristalični HAP je poznat kao najstabilnija i najčvršća faza.

Najznačajniji kalcij-fosfatni spojevi klasificirani su u tri glavna strukturna tipa:

i) apatitni tip, $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, koji uključuje derivate hidroksiapatita ($X=OH^-$) i fluorapatita ($X=F^-$), kao i one koji se odnose na strukturu apatitnog tipa, kao što su oktakalcijev fosfat (OCP), $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ i tetrakalcijev fosfat (TTCP), $Ca_4(PO_4)_2O$;

ii) glaseritni tip, koji uključuje sve polimorfe kalcij fosfata (TCP), $Ca_3(PO_4)_2$;

iii) Ca-PO_4 spojeve koji uključuju, dikalcijev fosfat dihidrat (DCPD), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, anhidrirani dikalcijev fosfat (DCPA), $CaHPO_4$ i monokalcijeve fosfate, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ i $Ca(H_2PO_4)_2$.

Apatiti opće formule $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ (pri čemu je M = metalni ion alkalijskih ili zemnoalkalijskih metala, X = ionske skupine elemenata 14. i 15. skupine, Y = OH^- ili halogeni elementi) omogućuju različite modifikacije i supstitucije iona u svoju kristalnu rešetku. Među kalcijevim fosfatima, apatiti su najstabilnija faza i produkt su mnogih reakcija.[4]

Tablica 1. Postojeći kalcijevi fosfati i njihova osnovna svojstva

Ca/P omjer	Spoj i njegova kratica	Kemijska formula	Topljivost pri 25 °C, -log K	Topljivost pri 37 °C, -log K	Raspon pH stabilnosti u vodenoj otopini pri 25 °C
0,5	Monokalcijev fosfat monohidrat, MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2 \times H_20$	1,14	podaci nisu pronađeni	0,0 - 2,0
0,5	Monokalcijev fosfat anhidrid, MCPA ili MCP	$Ca(H_2PO_4)_2$	1,14	podaci nisu pronađeni	stabilan na temperaturama iznad 100 °C
1,0	Dikalcijev fosfat dihidrat, DCPD	$CaHPO_4 \times 2\ H_20$	6,59	6,63	2,0 – 6,0
1,0	Dikalcijev fosfat anhidrid, DCPA ili DCP	$CaHPO_4$	6,90	7,02	stabilan na temperaturama iznad 100 °C
1,33	Oktakalcijev fosfat pentahidrat, OCP	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \times 5\ H_20$	96,6	95,9	5,5 – 7,0
1,5	*α*-trikalcijev fosfat, *α*-TCP	*α*-$Ca_3(PO_4)_2$	25,5	25,5	ne može taložiti iz vodene otopine
1,5	*β*-trikalcijev fosfat, *β*-TCP	*β*-$Ca_3(PO_4)_2$	28,9	29,5	ne može taložiti iz vodene otopine
1,2-2,2	Amorfni kalcijev fosfat, ACP	$Ca_XH_Y(PO_4)_Z \times n\ H_2O$; n = 3 – 4,5	nemoguće precizno izmjeriti	nemoguće precizno izmjeriti	~ 5 – 12 uvijek metastabilan
1,5-1,67	Hidroksiapatit s manjkom kalcija, CDHA	$Ca_{10X}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-X}(OH)_{2-X}$; 0 < X < 1	85,1	85,1	6,5 – 9,5
1,67	Hidroksiapatit, HAP (HA, OHAp)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	116,8	117,2	9,5 – 12,0
1,67	Fluorapatit, FA (FAp)	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	120,0	119,2	7,0 – 12,0
2,0	Tetrakalcijev fosfat, TTCP	$Ca_4(PO_4)_2O$	38-44	37-42	ne može taložiti iz vodene otopine

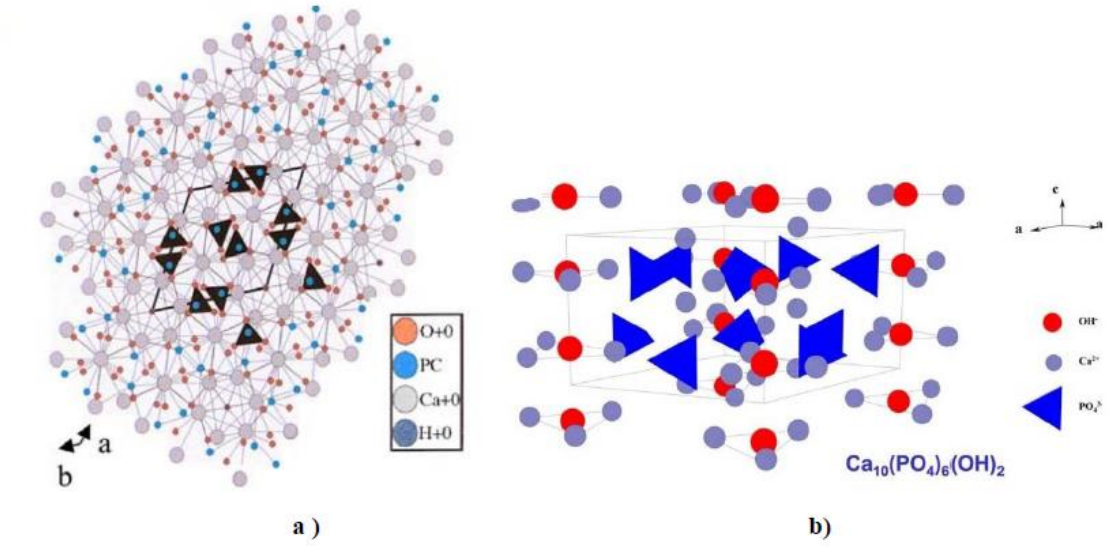
3.1. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAP), kemijske formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, je mineral ionskog karaktera, čija se kristalna struktura može opisati kao kompleksna heksagonska struktura kisikovih atoma s metalima koji zauzimaju tetraedarske ili oktaedarske šupljine u kristalnoj rešetci.[5] Također, jedan je od slabo alkalnih kalcij fosfata, a glavni je anorganski sastojak tvrdih tkiva kralježnjaka (primjerice, kostiju i zubi) . Kao katalizator ili nosač katalizatora, naširoko se koristi u katalizi zbog svoje jake adsorpcijske sposobnosti, površinske kiselosti ili bazičnosti i sposobnosti ionske izmjene.

Mathew i Takagi iznose da se HAP najčešće nalazi u svom nestehimetrijskom obliku (Ca/P ≠ 1,67) kojem odgovara kristalna heksagonska rešetka s parametrima kristalne ćelije $a=b$ = 9,432 Å, c = 6,881 Å i z = 1, dok se rijetko nalazi u svom stehimetrijskom obliku u kojem Ca/P omjer iznosi 1,67. Stehiometrijski oblik hidroksiapatita stvara se samo pod povoljnim termalnim uvjetima pri čemu kristalizira u monoklinskom sustavu s parametrima ćelije a = 9,4214 Å, $b = 2a$, c = 6,8814 Å i $\gamma = 120°$. Arellano-Jiménez i sur. bilježe parametre heksagonske rešetke s vrijednostima a = 9,45 Å i c = 6,87 Å uz veličinu kristala 16,9 ± 0,2 nm. Varijacije ovih vrijednosti posljedica su načina pripreme uzorka ili prisustva primjesa.[6]

Odstupanje od stehiometrije hidroksiapatita javlja se zbog prisutnosti vakancija u kristalnoj rešetci te ionskih izmjena sa: karbonatima, hidrogenfosfatima, kalijom, natrijom, nitratima, kloridima i dr. „Onečišćenje“ HAP-a ionima ili formiranje nestehiometrijskog HAP-a za posljedicu ima različite kristalografske karakteristike i različitu kristalnu morfologiju u odnosu na stehiometrijski HAP.

Na Slici 1. prikazan je nestehiometrijski sastav kristala hidroksiapatita (Slika 1a.) i kristalna rešetka hidroksiapatita s njenom heksagonskom simetrijom (Slika 1b.).[7]



Slika 1. a) sastav kristala hidroksiapatita, b) kristalna rešetka hidroksiapatita

Dakle, zahvaljujući visokom stupnju stabilnosti i fleksibilnosti apatitne strukture, moguć je velik broj ionskih izmjena, kako kationskih, tako i anionskih.[8] Ionska izmjena moguća je na mjestima kalcijevih iona ili fosfatnih i hidroksilnih skupina što rezultira promjenama svojstava, parametara kristalne rešetke, topivosti, morfologije, ali bez promjena u simetriji. Pr., zamjena F^- iona sa OH^- ionima dovodi do skupljanja osi *a*, bez promjene osi *c* čime se povećava kristaličnost i raste stabilnost strukture. Kationski supstituenti najčešće se pojavljuju u područjima koje zauzimaju kalcijevi atomi te uključuju natrij, kalij, magnezij, stroncij i mangan.

U posljednje vrijeme, istraživanja su najviše usmjerena na sintetički supstituirani hidroksiapatit, zbog toga što je karbonat najviše zastupljeni supstituent u koštanom mineralu. Postoje 2 tipa karbonatne supstitucije :

- supstitucija CO_3^{2-} za OH^- (tip A)
- i CO_3^{2-} za PO_4^{2-} (tip B)

Obje supstitucije utječu na kristalografske parametre elementarne ćelije materijala. Povećanoj bioaktivnosti karbonatnog hidroksiapatita pridonosi njegova povećana topivost

Koncept poboljšanja bioaktivnosti hidroksiapatita leži u tome da uz fosfatne, kalcijeve i hidroksilne ione sadrži i značajne koncentracije drugih iona kao što su magnezij, natrij, karbonat i u tragovima silicij, cink i aluminij. Uključenjem tih iona u kristalnu rešetku apatita

je dokazano poboljšanje bioaktivnosti materijala, te se postižu veliki napretci u razvoju supstituiranih apatita, gdje kemijska supstitucija ima značajan utjecaj na kemiju površine tih apatita.

3.2. Dobivanje hidroksiapatita

Postoji veliko zanimanje za sintetski, ekstra čist, HAP kristal za uporabu u fizikalno-kemijskim *in vitro* i *in vivo* studijima i medicini. Hidroksiapatit se može dobiti u obliku praha, porozne ili guste keramike različitim sintezama. Postoji nekoliko metoda za pripremu HAP kristala koje su opisane u daljnjem dijelu rada.[9]

Mokre metode

Mokre metode koriste različite vodene otopine iona fosfata i kalcija, a kristali HAP-a su obično dobiveni taloženjem. Načini dobivanja HAP-a mokrim metodama mogu se podijeliti u nekoliko podskupina: kemijsko taloženje, metoda reakcije hidrolize, sol-gel metoda, hidrotermalna metoda i emulzijska metoda. Mokrim kemijskim metodama može se precizno kontrolirati morfologija i veličina čestica. Od nabrojanih mogućih načina priprave, mokro taloženje je najjednostavniji proces zbog niske cijene, jednostavne primjene u industriji uz dobre konačne produkte te lakše kontrole procesnih parametara

Sol-gel metodu karakterizira visoka čistoća i homogeni sastav produkta, te mogućnost sinteza pri nižim temperaturama. Dakle, niske temperature formiranja i fuzija apatitnih kristala su glavni doprinos u sol-gel postupcima, u usporedbi s uobičajenim metodama. Obrada HAP-a sol-gel postupkom obično rezultira fino zrnatom mikrostrukturom koja sadrži mješavine nano do submikronskih kristala. Nedavno je pri niskim temperaturama otkriven novi sol-gel postupak na bazi vode za sintezu HAP-a, korištenjem trietil fosfita i kalcij nitrata,koji je potvrdio da se apatitna faza može dobiti na niskim temperaturama. Kada se koristi za oblaganje (premaze), postupak rezultira gustim, fino zrnatim te ljepljivim apatitnim filmom.[10]

Hidrotermalna metoda, kao što samo ime kaže, primjenom visokih temperatura u vodenoj otopini, omogućuje olakšano taloženje kristala dimenzija većih od onih dobivenih pomoću običnih mokrih metoda. Hidrotermalna tehnika obično daje materijale s visokim

stupnjem kristalnosti i sa omjerom Ca / P koji je blizu stehiometrijske vrijednosti. Veličina kristala je u rasponu od nanometra do mikrometra, a kristalni oblici izgledaju kao igle, štapići ili oštrice. Dakle, glavna prednost ove metode je da bitno poboljšava kristalnost i čistoću proizvoda.[11] Pr., silicij-supstituiran hidroksiapatit (Si-HAP) je uspješno pripremljen hidrotermalnom metodom. Rezultati su pokazali da supstitucija silikatnom skupinom ograničava rast Si-HAP kristala. DSC analiza pokazuje da mala količina silicija, inkorporirana u HAP rešetke, ne utječe na toplinsku stabilnost HAP-a. Uočeno je da dodatak silicija tijekom sinteze HAP-a dovodi do poboljšanja njegovog bioaktivnog ponašanja.[12]

Također, nađeno je da se sinteza hidroksiapatita s manjkom kalcija (engl. *Calcium-deficient hydroxyapatite,* CDHAP) najčešće provodi hidrotermalnom metodom iz drugih kalcijevih fosfata pri čemu su dovoljne niže temperature priprave u odnosu na sintezu stehiometrijskog hidroksiapatita. Tako hidrotermalno sintetizirani CDHAP pri temperaturi od 200 °C pokazuje štapićaste kristale duljine 20 μm, dok stehiometrijski HAP dobiven sinteriranjem na 1000 °C pokazuje sferične čestice veličine 5 μm. Termalnom obradom CDHAP na 900 °C dokazalo se da je sintetiziran hidroksiapatit Ca/P omjera različitog od 1,67 zbog pojave TCP faze koja nastaje toplinskim raspadom nestehiometrijskog hidroksiapatita.

Metoda taloženja je najjednostavnija metoda pomoću koje se HAP dobiva pri sobnoj temperaturi. Taloženjem se može dobitit velika količina HAP naspram ostalih mokrih metoda. Ova metoda uključuje simultano miješanje vodenih otopina fosfatnih i kalcijevih spojeva ili kap po kap dodavanje vodene otopine fosfata u vodenu otopinu kalcijeve soli. Kalcijevi ioni, uvedeni u sustav kao vodene otopine Ca-nitrata ili Ca-hidroksida ili Ca-klorida ili Ca-acetata, reagiraju s hidrogenfosfatnim ili fosfatnim ionima koji se u sustav dodaju u obliku vodenih otopina di-amonijeva hidrogenfosfata ili ortofosforne kiseline.

Kristaličnost (morfologija i veličina kristalita) sintetiziranog HAP-a uvelike ovisi o uvjetima sinteze. Sinteze provedene kod 90°C dati će čisti HAP većeg stupnja kristaličnosti nego sinteze provedene na sobnoj temperaturi.

Heterogena reakcija između kalcita, $CaCO_3$, i vodene otopine fosfata također je česta metoda za sintezu hidroksiapatita. Budući je ova složena heterogena reakcija kontrolirana mehanizmima otapanja i reprecipitacije, vrlo ju je teško kontrolirati. Za dobivanje dobrih rezultata vrlo je važno kontrolirati i ne mijenjati karakteristike kalcita (veličinu čestica, specifičnu površinu, poroznost). Priprema ovako sintetiziranog HAP nudi i neke prednosti: reaktanti su jeftini i lako dostupni, a mogući nusprodukti nisu štetni i nije ih potrebno uklanjati. Pri precipitaciji kalcij fosfata iz visoko zasićenih otopina formira se amorfna faza

koja se zatim transformira u stabilnije kristalne forme. Najveći broj uzoraka hidroksiapatita sintetiziranih precipitacijom pri sobnoj temperaturi ima nestehiometrijsku strukturu sa molarnim odnosom Ca/P od 1,33 do 1,67. Međutim, difraktogrami i IR spektri hidroksiapatita sa deficitarnim sadržajem kalcija i stehiometrijskog hidroksiapatita, skoro su identični, što znači da nestehiometrijska jedinjenja zadržavaju osnovne karakteristike hidroksiapatita.

Suhe metode

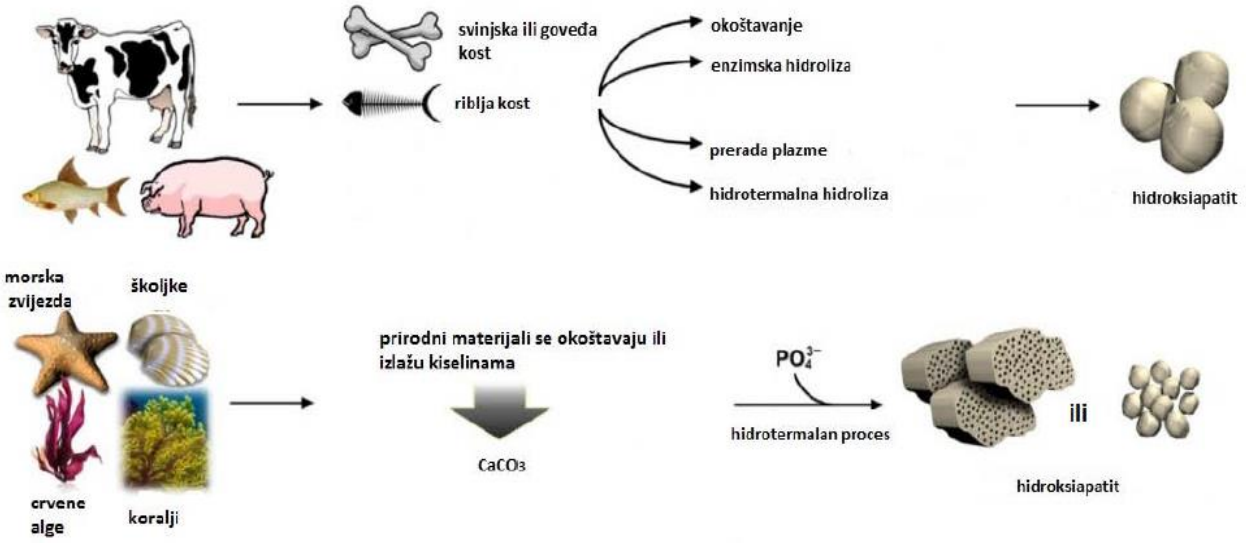
Suhe metode se mogu izvesti na dva načina: reakcijom u čvrstom stanju (eng. Solid-state synthesis) i mehano-kemijskim reakcijama. Ovim metodama može se dobiti visoko kristaličan HAP iz jeftinih izvora, ali nedostaci su veliki kristali i niska čistoća.

Visokotemperaturne metode

Visokotemperaturnim metodama dobiva se visoko kristaličan HAP dobre homogenosti. U navedenu skupinu pripadaju piroliza i sagorijevanje prekursora.

Sinteza iz biogenih izvora

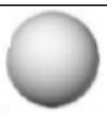
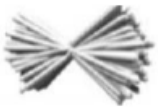
Najčešći izvori materijala za sintezu HAP-a su otpadne kosti (svinjske, goveđe), ljuske jajeta, sipina kost, koralji, ljuštura raka i sl. Ove metode će se tek razviti u budućnosti i na njima se još uvijek radi. Kako u novije vrijeme ima sve više interesa za prirodnim izvorima, tako i ove metode imaju svijetlu budućnost. Na Slici 2. prikazane su dvije od metoda dobivanja hidroksiapatita iz biogenih izvora.



Slika 2. Priprema hidroksiapatita iz biogenih izvora

Pored navedene podjele metoda, moguće su i razne kombinacije pripreme hidroksiapatita u svrhu dobivanja željenih karakteristika. U Tablici 2. prikazano je kojim od navedenih metoda se dobivaju određeni oblici i veličine kristala.[13]

Tablica 2. Prikaz različitih oblika kristala hidroksiapatita ovisno o metodi priprave

Oblik	Metoda priprave* (veličina kristala)	Oblik	Metoda priprave* (veličina kristala)
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. (5nm-200 μm)		6, 7, 9, 10 (1-8 μm)
	2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (10nm-1000 μm)		3, 4, 10 (800nm-10 μm)
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (duljina:10nm-150μm, promjer: 3nm-50 μm)		3, 6, 9 (700nm-60 μm)
	3, 6, 9, 10 (dužina: 40nm-50 μm, debljina:5nm-3 μm. širina: 3nm-50 μm)		6, 10 (0.5-7 μm)
	3, 4, 6, 9, 10 (dužina: 200nm-80 μm, širina:100nm-50 μm)		10 (1.5-2.5 μm)

*(1. reakcije u čvrstom stanju, 2. mehano-kemijska reakcija, 3. kemijsko taloženje, 4. metoda reakcije hidrolize, 5. sol-gel metoda, 6. hidrotermalna metoda, 7. emulzijska metoda, 8. visokotemperaturna metoda, 9. sinteza iz biogenih izvora, 10. kombinacija metoda)[7]

3.3. Porozna i gusta hidroksiapatitna keramika

Hidroksiapatitna keramika u poroznom stanju se često koristi kao zamjena za kost. Koštano tkivo raste unutar pora, povećavajući jačinu hidroksiapatit implantata. Međutim zbog neophodnog prisustva pora implantat nema zadovoljavajuće mehaničke osobine, pa se ne može kao takav koristit gdje postoje zahtjevi za povećanim mehaničkim osobinama implantata. Dobivanje guste hidroksiapatitne keramike sa visokim vrijednostima mehaničke čvrstoće je sinteriranjem, ako je polazni prah hidroksiapatit stehiometrijski (molarni odnos

Ca/P=1,67). Ako je molarni odnos viši od 1,67 doći će do formiranja CaO tijekom sinteriranja, a ako je niži formira se trikalcijev fosfat. Tijekom sinteriranja dolazi do smanjenja pora i njihovog udjela u hidroksiapatitu. Smanjenje pora utječe na povećanje mehaničkih osobina hidroksiapatita. Sinteriranje praha se može obaviti na različitim temperaturama, s tim što na visokim temperaturama može doći do pretjeranog rasta zrna i razlaganja hidroksiapatita. U zavisnosti od metode mjerenja, modul elastičnosti guste hidroksiapatitne keramike nalazi se u intervalu od 35-120 GPa. Temperatura sinteriranja utječe na mogućnost pojave trodimenzionalnih defekata u heksagonalnoj kristalnoj strukturi. Ova vrsta defekta ima važan utjecaj na ponašanje hidroksiapatita u *in vivo* uslovima.[9]

4. PRIMJENA HIDROKSIAPATITNE KERAMIKE U KATALIZI

Hidroksiapatitna keramika se u katalizi koristi uglavnom kao nosač za katalitički aktivne tvari, premda je za neke reakcije nađeno da je i sam hidroksiapatit katalitički aktivan. U daljnjem dijelu rada opisane su neke od reakcija u kojima se hidroksiapatit upotrebljava kao katalizator.

4.1. Izravna sinteza fenola iz benzena preko hidroksiapatitnog katalizatora

Hidroksilacija aromata je važan proces organske sinteze. Industrijska priprema fenola iz benzena ostvaruje se uglavnom višestupnjevitim kumil postupkom prilikom kojeg nastaje i aceton kao sekundarni produkt. Vrlo atraktivan način sinteze fenola je izravna hidroksilacija benzena u tekućoj ili plinovitoj fazi. Izravna hidroksilacija aromata do fenolnih produkata s molekularnim kisikom katalizirana je sa Cu(II) soli u prisutnosti sumporne kiseline u acetonitrilu ili askorbinskoj kiselini (vitamin C). Čvrsti paladij katalizira oksidaciju benzena do fenola uz vodikov peroksid, kisik ili smjesu vodika i kisika. Vrlo visoka selektivnost oksidacije benzena u fenol dobivena je sa dušikovim oksidom u plinskoj fazi preko Fe-ZSM-5 katalizatora. Na 330˚C i 25%-tnoj konverziji benzena, selektivnost formiranja benzena je viša od 99%.

U laboratorijima se proučavala izravna oksidacija benzena do fenola s dušikovim oksidima kao reagensima za oksidaciju proizvedenih *in sito*. Reakcija se provodi u reaktoru s nepomičnim slojem pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 450˚C, u prisutnosti amonijaka. Nađeno je da se visoka selektivnost (oko 97%) formiranja fenola kod oko 3,5% konverzije benzena postiže preko katalizatora koji sadrži Ca i Cu ione u kationskom dijelu hidroksiapatita.

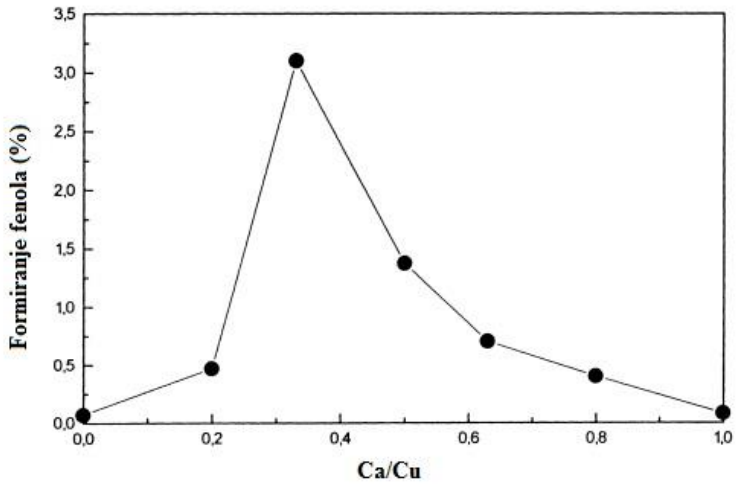
Osim fenola kao glavnog reakcijskog produkta, također se stvara i anilin, čiji se sadržaji određuju plinskom kromatografijom koristeći se metodom apsolutne kalibracije. Oba produkta (fenol i anilin) nastaju sa selektivnošću većom od 96%.
U reakcijskoj smjesi su također otkriveni bifenil, difenil-eter, benzofuran, dibenzofuran i benzo-1,4-dioksan koji su u tragovima.

Reakcijski mehanizam uključuje i nastajanje dušikovog(I)oksida (N_2O) oksidacijom amonijaka (NH_3) u prvom koraku reakcije. Raspad N_2O dovodi do formiranja aktivne vrste

kisika na aktivnim mjestima hidroksiapatitnog katalizatora koji direktno oksidira molekulu benzena do fenola.

Dokazano je da hidroksiapatitni katalizatori koji sadrže Sr, Co, Fe i Zn daju fenol i anilin samo u tragovima. Dobiveni rezultati su, također, pokazali da svi hidroksiapatitni tipovi katalizatora koji sadrže kombinaciju metala Ca, Cu i Mn u njegovom kationskom dijelu su katalitički aktivni, dok oni koji sadrže samo jedan metal u obliku kationa, katalitički su neaktivni za transformaciju benzena u fenol. Važno je spomenuti da na aktivnost hidroksiapatitnog katalizatora utječe i omjer metala.

Sa Slike 3. vidljivo je da je najviša aktivnost katalizatora postignuta pri omjeru Ca/Cu=0,33. Selektivnost opada sa povećanjem konverzije.[14]



Slika 3. Utjecaj omjera metala Ca/Cu na formiranje fenola

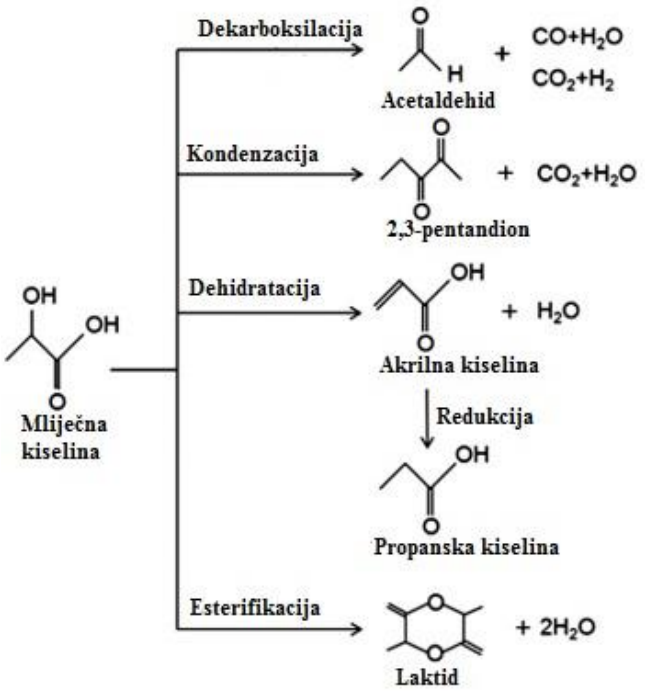
4.2. Selektivno pretvaranje mliječne kiseline u akrilnu kiselinu preko hidroksiapatitnog katalizatora

Akrilna kiselina se naširoko koristi kao glavni izvor sirovine za proizvodnju funkcionalnih materijala. Trenutno se akrilna kiselina uglavnom proizvodi u dva koraka parcijalne oksidacije propilena dobivene iz fosilnih izvora u petrokemijskoj industriji. No, nestašica nafte i globalno zatopljenje prisililo je istraživače da pronađu nove procese za proizvodnju akrilne kiseline iz održivih sirovina. U posljedne vrijeme, biomase najviše privlače pažnju kao alternativni fosilni izvori.

Mliječna kiselina jedna je od brojnih kemikalija koja je proizvedena iz obnovljivih izvora biomase. Akrilna kiselina se jednostavno može dobiti dehidratacijom mliječne kiseline, odnosno uklanjanjem jedne molekule vode.

Kalcij fosfat hidroksiapatitni (Ca-HAP) katalizatori imaju visoku toplinsku stabilnost i afinitet za organske spojeve. Stehiometrijski oblik Ca-HAP katalizatora je $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, gdje je atomski omjer kalcija i fosfora (Ca/P) jednak 1,67. Ca-HAP katalizatori imaju fleksibilnu strukturu, te kalcijevi i fosfatni ioni mogu biti zamijenjeni drugim vrstama kationa ili aniona. Ta supstitucija iona uzrokuje promjene u kiselo-baznim ili katalitičkim svojstvima katalizatora. Štoviše, kiselo-bazna katalitička svojstva Ca-HAP katalizatora razlikuje se prema omjeru Ca/P, u rasponu od 1,5 do 1,67. Brojna istraživanja dokazala su da Ca-HAP katalizatori daju viši prinos u pretvorbi mliječne kiseline u akrilnu, od prethodno korištenih katalizatora.

Pretvorba mliječne kiseline u akrilnu se provodi preko hidroksiapatitnog katalizatora na 623 K. Stehiometrijski Ca-HAP katalizatori daju visok prinos akrilne kiseline od oko 60%. Nestehiometrijski Ca-HAP sadrže određene količine natrijevih iona, pripravljeni su u hidrotermalnim uvjetima i daju jos veći prinos akrilne kiseline od oko 80%. Suprotno tome, nestehiometrijski Ca-HAP katalizatori sa vakancijama (slobodnim mjestima) i Ca-HAP katalizatori sa suviškom količine natrijevih iona, pokazali su relativno niske prihode akrilne kiseline i visoke selektivnosti acetaldehida i 2,3-pentandiona.[15]



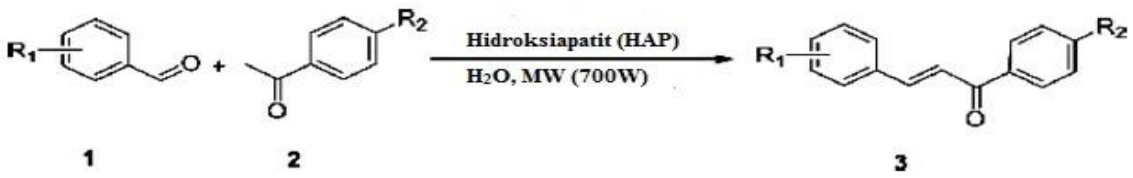
Slika 4. Reakcije mliječne kiseline u plinovitoj fazi

4.3. Učinkovita sinteza halkonskog derivata kataliziranog pomoću oporabljenog hidroksiapatita

Halkoni tvore jezgru za razne biološke spojeve. Pokazuju antimalarijska, protuupalna i antikancerogena svojstva. Oni su također poznati kao važni intermedijeri u biosintezi flavonoida i flavona koji su prisutni u ljudskoj prehrani u soji i prerađenim sojinim proizvodima. Sinteza halkona putem Claisen-Schmidtove kondenzacije je unaprijeđena pomoću različitih homogenih katalizatora. Uporabom heterogenih bazičnih katalizatora, kao što su aluminijev oksid, barijev hidroksid, hidrotalcit, zeolit i prirodni fosfati olakšalo se razvdvajanje i dobivanje čistog produkta. Njihovom primjenom omogućeno je pročišćavanje jednostavnom filtracijom i odvajanje katalizatora iz reakcijske smjese. U posljednja dva desetljeća pokazao se ogroman interes za pronalaženje novih kemijskih reaktivnosti u vodi, za koju se smatra da je jedan od „najzelenijih“ otapala, te da je najbolja alternativa za toksična organska otapala. To će dovesti do raznih prednosti, kao što su eko-prijateljski uvjeti, pojednostavljenje koraka zaštite, te u konačnici, do smanjenja nastajanja otpada. Osim toga,

reakcije promovirane korištenjem mikrovalova imaju mnoge prednosti jer su brze, jednostavne i učinkovite, ali i smanjuju potrošnju energije u transformacijama velikih razmjera. [16]

Hidroksiapatit je privukao veliku pozornost zbog njegove upotrebe kao makroliganda za različite katalitički aktivne centre. Kaneda i suradnici pokazali su korisnost HAP-a kao čvrste podlogu za Ru, Pd, i La vrste, za obavljanje mnogih organskih transformacija. Sebti i suradnici razvili su „novu obitelj" heterogenih katalizatora na osnovi strukture apatita koji se mogu izravno koristiti za promicanje organskih reakcija. Pokazalo se, također, uspješno korištenje HAP-a u heterogenim kemijskim pretvorbama kao što su Knoevenaglove reakcije, Friedel-Crafts alkilacije i Michaelove adicije. Godine 2002., objavljena je sinteza halkona korištenjem natrij-modificiranog-hidroksiapatita kao vrlo efikasnog katalizatora. Nakon trajnog istraživanja o korištenju HAP-a kao katalizatora, pronađena je jednostavna i djelotvorna sinteza različitih halkona putem Claisen-Schmidtove kondenzacije pomoću već korištenog sustava HAP-voda uz mikrovalno zračenje.



Slika 5. Sinteza halkona putem Claisen-Schmidtove kondenzacije

Hidroksiapatit se pokazao kao vrlo učinkovit i čist heterogeni katalizator za dobivanje halkonskog derivata putem Claisen-Schmidt kondenzacije, upotrebom mikrovalnog zračenja. Proučavao se utjecaj vode na reaktivnost katalizatora, te se mislilo da voda djeluje kao kokatalizator zbog njegove visoke aktivacije uočene u njenom prisustvu. Istraživanjem porijekla ove aktivacije, različitim organskim otapalima, slične ili više mikrovalne apsorbancije, potvrđeno je da će voda radije utjecati na reaktivnost HAP-a, djelujući kao kokatalizator, nego da samo pruža dodatnu toplinu generiranu mikrovalnim zračenjem na sustav. Prednost ovog postupka je što se katalizator lako odvoji ,te ga je moguće ponovno koristiti bez gubitka svog djelovanja. Osim što proces koristi bezopasan heterogeni katalizator, voda je jedini nusproizvod što ga čini još prihvatljivijim i ekološki „zelenijim".

Dakle, visoka reaktivnost sustava HAP-voda u kombinaciji s lakoćom upotrebe i smanjenem ekoloških problema, čini ga veoma poželjnim te alternativom za homogene reagense.

4.4. Izravna izrada kristalne hidroksiapatitne obloge (premaza) na cirkoniju procesom plazma elektrolitske oksidacije

Cirkonij (Zr) i cirkonijeve legure, potaknuli su zanimanje u biomedicinskim i stomatološkim primjenama upravo zbog svoje kemijske i dimenzijske stabilnost, visoke savojne čvrstoće, otpornosti prema lomu, te zbog korozijske otpornost i dobre biokompatibilnosti. Osim toga, niži modul elastičnosti Zr i Zr-legura, čini ih potencijalnim materijalima za izradu implantata, nego što su to titan i njegove legure. S jedne strane, manji modul elastičnosti cirkonija, koji je relativno blizu modulu elastičnosti kosti, smanjuje osteopeniju kosti, u odnosu na druge uobičajeno korištene implantate uključujući titan i njegove legure i nehrđajući čelik.

S druge strane, novija istraživanja pokazala su da je za primjenu cirkonijevih legura u biomedicini potrebno poboljšati sposobnost rasta stanica tih materijala. Mnogo truda posvećeno je rješavanju navedenog izazova u svrhu biomedicinske i stomatološke primjene. Za ovu svrhu, upotrebljivane su različite tehnike za površinsku obradu, uključujući fizikalno ili kemijsko naparavanje, sol-gel proces, termalnu oksidaciju, anodnu oksidaciju i plazma elektrolitičku oksidaciju (PEO), kako bi se poboljšala otpornost na koroziju i bioaktivnost. Među tim metodama površinske obrade, PEO ima najveću prednost jer daje dovoljno dobre, kristalne, guste, i debele slojeve s visokim tribološkim svojstvima i visoke toplinsko-kemijske stabilnosti. Cheng i suradnici proučavali su korozijsku otpornost ZrO_2 premaza dobivenog na Zircolay 4 (Zr-Sn) korištenjem PEO metode.

Dokazano je da je postojanost materijala prema koroziji, ovisno o debljini prevlake, povećana nakon PEO procesa. Wang i suradnici modificirali su površinu Zr- Nb legure s ZrO_2 koristeći PEO proces kao funkciju različite operacije frekvencija. Rezultati korozijskog ispitivanja pokazali su da je prevučeni materijal imao puno veću otpornost na koroziju u usporedbi s čistim istovrsnim materijalom. Iako je modifikacija cirkonijeve površine s ZrO_2 slojem pojačala otpornost tog materijala prema koroziji, dobiveni sloj oksida je imao nisku biološku aktivnost, koju je bilo potrebno poboljšati.

Yan je imao cilj poboljšati biološku aktivnost ZrO_2 premaza provođenjem PEO postupka u otopini koja sadrži Ca i na taj način izmjeniti ZrO_2 rešetku s Ca^{2+} ionima. Ustanovljeno je da uvođenje Ca^{2+} iona u ZrO_2 rešetku ubrzava formiranje HAP-a na ZrO_2 površini. Isti autori također su pokušali poboljšati biološku aktivnost površinskog premaza jetkanjem površine kiselim i alkalnim otopinama. Primijećeno je da tretirana površina izaziva

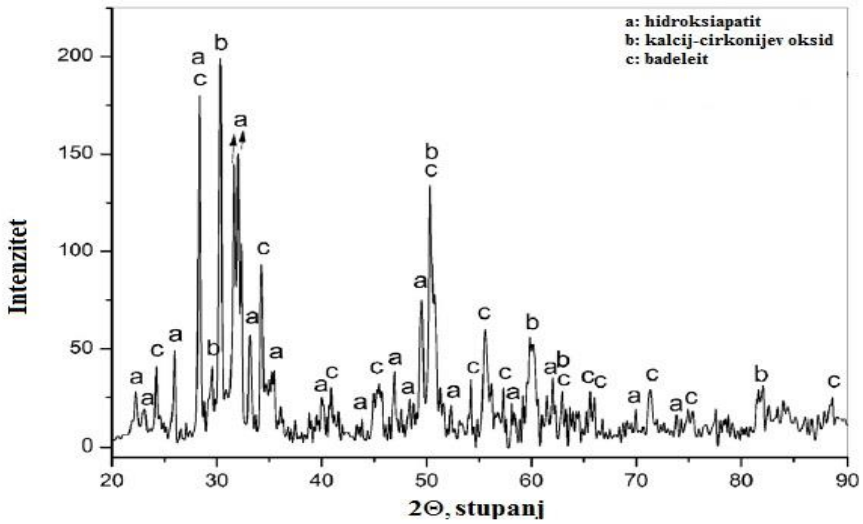
tvorbu hidroksiapatita u simuliranoj tjelesnoj tekućini (SBF) u jednom danu, dok netretirana površina nije pokazala nikakvu aktivnost, čak ni nakon 30 dana.

U drugom pristupu , Han priprema ZrO_2 premaz na Zr površini i onda tako obloženu površinu ozrači s ultraljubičastim svjetlom (UV). Djelovanje UV zračenja rezultiralo je formiranjem Zr-OH skupina na površini, koje su zauzvrat poboljšale biološku aktivnost ZrO_2 premaza . Ne davno, Zhang je objavio istraživanje u kojem su HAP nanorodi korišteni za izmjenu premaza ZrO_2. U spomenutom radu, autori su pripremili HAP hidrotermalne nanorode na cirkonijevom supstratu obloženom ZrO_2 premazom.

Sandhyarani je opisao kako je, za dobivanje ZrO2 premaza uređenog s HAP, primjenio pristup jednog koraka. Konkretno, površina Zr supstrata je oksidirana HAP suspendiranim česticama. Na temelju XRD i Raman rezultata pripremljen je ZrO_2 / HAP kompozit s nekristaliničnim HAP. Iako su objavljeni rezultati obećavali rješavanje navedenih problema, predložene metode ili sadrže zahtjevne i složene procese, ili ne proizvode kristalni HAP sloj na podlozi. Stoga je glavni cilj bila priprava kristalnog HAP sloja jednostavnim PEO procesom na cirkonijevoj podlozi uz pojačanu bioaktivnost.

Pripremljeni premazi su ispitivani određenim metodama: x-rendgenskom difraktometrijom (XRD), elektronskom mikroskopijom (SEM), goniometrijom (CAG), energetski disperzivnom spektroskopijom (EDS). Osim toga, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je bila izuzetno korisna za ispitivanje strukture molekularne veze premaza.

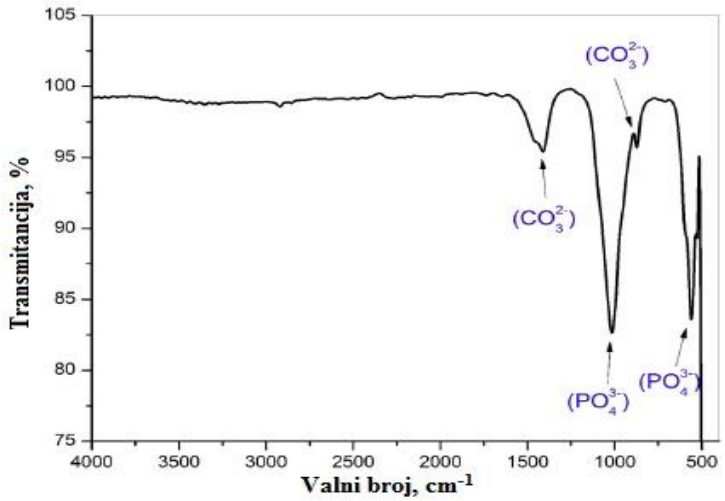
XRD uzorka cirkonija obloženog hidroksiapatitom prikazan je na Slici 6. Rezultati su pokazali, da sastav sloja oksida koji je načinjen na površini cirkonija sadržava tri različite faze: hidroksiapatit-HAP, kalcij cirkonijev oksid (Ca-PSZ) i monoklinski cirkonij (badeleit).



Slika 6. XRD uzorka cirkonija obloženog hidroksiapatitom

Rast kristalnog HAP-a sloja tijekom postupka PEO pripisuje se formiranju impulsa visoke energije. Prisutnost kristalizacije HAP je istaknuta karakterističnim vrhovima HAP-a u XRD. Poznato je da kristalnost i morfologija HAP-a igraju ključnu ulogu u rastu stanica, aktivnosti stanica i stabilnosti materijala. Drugim riječima, ne-kristalni kalcijev fosfat nije poželjan jer je njegova topljivost visoka u tjelesnoj tekućini, a to opet rezultira problemima nestabilnosti kad je implantiran. Ovi rezultati su potvrdili da je PEO učinkovita metoda za pripremu kristalnog HAP premaza na Zr podlogama.

FTIR se koristi kao dodatna metoda za potvrđivanje uspješne izrade HAP sloja na Zr površini. Snimljeni FTIR podaci prikazani su na Slici 7.



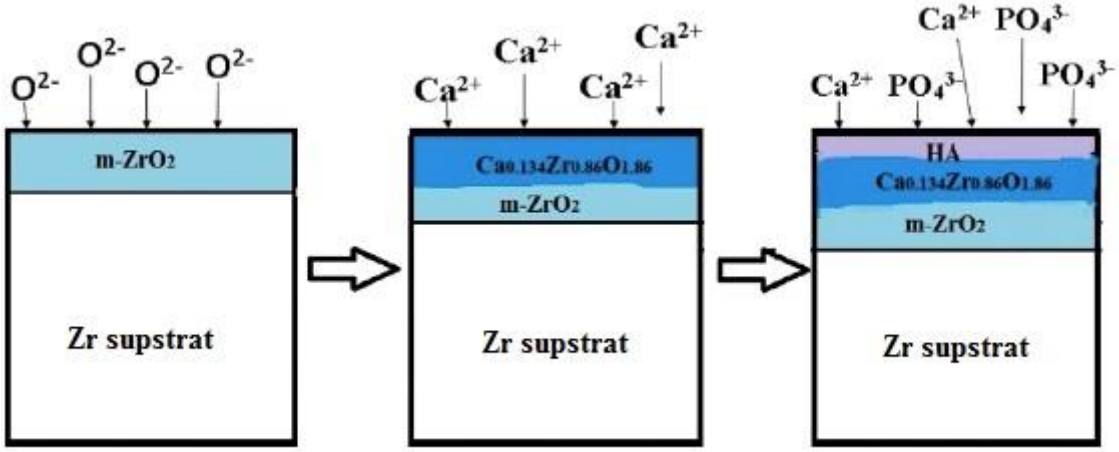
Slika 7. Snimljeni FTIR podaci HAP sloja na Zr površini

Površinska morfologija pripremljenih premaza istraživana je pomoću SEM-a. Opaženo je da je mikrostruktura dobivenog sloja drugačija od onih objavljenim u starim znanstvenim radovima. Prethodna izvješća pokazuju da je površina prethodnih premaza bila poput palačinke, dok je ovdje premaz bio sastavljen od submikronskih nano-ploča i čestica nano-veličina (40-80 nm) koji se nalaze na tim nano-pločama.

Pretpostavilo se da su te nano-strukture kristalni HAP-ZrO_2 kompozit, do kojih je došlo zbog formiranja velike energijske „iskre“ tijekom oksidacije postupka. SEM rezultati, također, pokazuju da je površina obloženih uzoraka imala mikro- i makro-pukotine što je posljedica nastajanja toplinskog stresa i visoke energije ispusta tijekom oksidacije.

Ukupna debljina sloja mjerena je uz pomoć metode vrtložne struje. Poznato je da stopa rasta ovisi o reakciji metal-elektolit sučelja, naponu i iskri formacije. EDS spektar je pokazao da se premazni sloj sastoji uglavnom od O,P, Zr i Ca.

Nađeno je da je vanjsko područje premaza bogato Ca i P, a unutarnje bogato Zr i O. Kada je prisutnost velike količine Ca i P, a male količine Zr i O uzeta u obzir, dolazi se do zaključka da se vanjski dio obloge sastojao uglavnom od hidroksiapatita. Nagađa se da se prijelazno područje između vanjskog i unutarnjeg dijela sastoji od Zr-Ca-O kompleksnih spojeva. U početnoj fazi PEO procesa Zr atomi formiraju Zr^{+4} ione (ZrO_2) zbog gubitka elektrona tijekom anodne reakcije. U drugoj fazi ionizirani Zr reagira sa O^{2-} i OH^- ionima koji su prisutni u elektrolitu kako bi se dobila C-Zr-O faza. Koncentracija Ca^{2+} i PO_4^{3-} iona na površini premaza je dosegla apatit stehiometriju, te se formirao HAP sloj. Mehanizam formiranja sloja je prikazan na Slici 8.



Slika 8. Mehanizam formiranja HAP sloja na Zr supstratu

Mjerenjem kontaknog kuta gole i obložene/oksidirane Zr površine, opaženo je da je polirana gola Zr površina imala veći kontaktni kut (80,9 ± 4,9 °), s obzirom na onu obloženu/oksidiranu (36 ± 2.8 °). Veća vlažnost oksidiranog uzorka može biti izravna posljedica specifične morfologije površine ili hidrofilnog karaktera HAP sloja. Formirani sloj premaza je bio dobro močiv.

Dakle, navedeni rezultati su otkrili da se kristalni nanostrukturni HAP slojevi sa visokom sposobnosti vlaženja mogu uspješno formirati na Zr podlozi, korištenjem plazma elektrolitičke oksidacije (PEO), kao metode lakšeg dobivanja.[17]

4.5. Upotreba srebro/hidroksiapatitne pjene kao visoko selektivnog katalizatora za proizvodnju acetaldehida oksidacijom etanola

Selektivna oksidacija/ dehidriranje etilnog alkohola u aldehide, ketone i karboksilne kiseline je tehnički veoma važna, a utvrđeno je i da je to osnovna reakcija u iskorištenju biomase. Bioetanol predstavlja glavni „element“ u budućuj biorafinerijskoj industriji. Acetaldehid je važan intermedijer za proizvodnju kemikalija, kao što je octena kiselina, anhidrid octene kiseline, cijanovodična kiselina, etil-acetat, alkilamini i piridini. Procesi za proizvodnju acetaldehida uključuju oksidaciju etanola, adiciju vode do acetilena, djelomičnu oksidaciju ugljikovodika i direktnu oksidaciju etilena.

Uz sve veću svjetsku proizvodnju bioetanola, proizvodnja acetaldehida putem oksidacije alkohola postupno se smatrala izvedivim procesom. Postupak plinovite faze se komercijalizirao prolaskom para alkohola i prethodno zagrijanog zraka preko srebrovog katalizatora na 753 K, s pretvorbom od 74-82% i selektivnošću od oko 80%. Međutim, visoka cijena Ag katalizatora (Ag prah ili anorganski Ag spojevi), glavni je nedostatak ovog postupka. Zbog slabe toplinske vodljivosti srebra, vrlo raspršene čestice srebra se lako sinteriraju i agregiraju pri povišenim temeperaturama, što obično dovodi do deaktivacije katalizatora. Osim toga, octena kiselina je nusprodukt koji čak i ako se nalazi u tragovima, može nagrizati reaktor pri povišenim temperaturama te dovesti do velikih oštećenja i troškova.

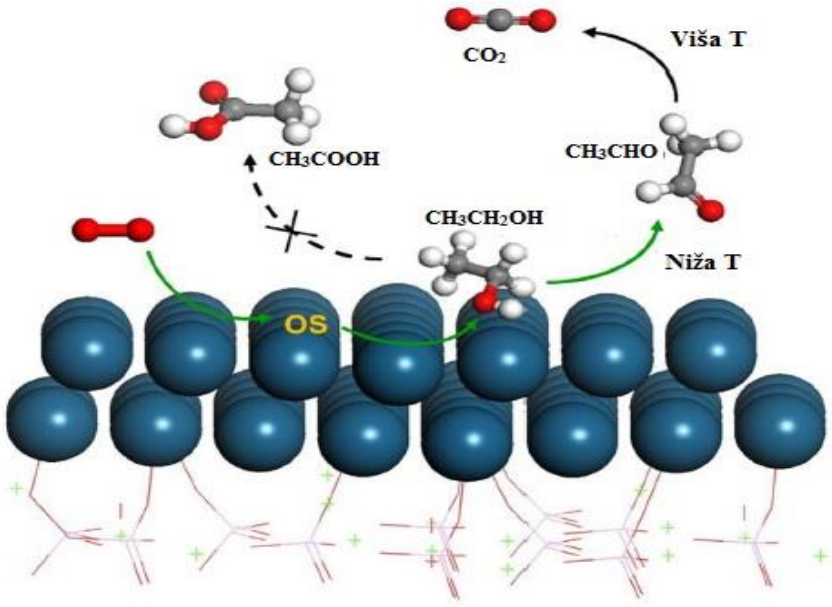
Elementi Pt grupe, IB i IIB elementi grupe su također proučavani za ovu reakciju, ali selektivnost i aktivnost tih katalitičkih reakcija nije zadovoljavala industrijske potrebe. Stoga je razvoj novih katalizatora za ovaj proces bio veoma poželjan u industriji. Proizvodnja aldehida s potpunom selektivnošću oksidacije alkohola, veoma je važan izazov.

Općenito, za održivi razvoj ekonomije, potpuna selektivnost reakcije je glavna misija katalize u budućnosti. Proučavanje oksidativne dehidrogenacije etanola preko Ag katalizatora su rijetko zabilježeni. Međutim, Wachs i Madix su predložili mehanizam oksidacije metanola na jednom kristalu srebra (1 1 0), koji se sastoji od više reakcijskih koraka, a nedugo nakon toga, i za oksidaciju etanola.[18]

U ovom istraživanju, hidroksiapatitna pjena je pokazala dobru sposobnost za raspršivanje Au i Ru nanočestica. Čisti hidroksiapatitni prah također je pokazao visoku aktivnost u oksidaciji formaldehida na sobnoj temperaturi. Vrlo raspršeni Ag hidroksiapatitni katalizator prvi put je pripremljen za oksidaciju etanola te je pokazao neočekivano visoku selektivnost u acetaldehid i zadovoljavajuću brzinu. Struktura Ag nanočestica karakterizirana

je pomoću prijenosnog elektronskog mikroskopa (TEM), *in-situ* i *ex-situ* rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) i temperaturnom površinskom reakcijom (TPSR). Kako bi se dobio uvid u mehanizam reakcije, te objašnjenje za ultra visoku selektivnost acetaldehida (oko 100%), funkcionalna teorija gustoće (DFT) također proračunava oksidaciju etanola na srebru.

Prihvatljiv mehanizam za selektivnu oksidaciju etanola na Ag/HAP prikazan je na Slici 9.



Slika 9. Prikaz mehanizama za selektivnu oksidaciju etanola na Ag/HAP

Na temelju brojnih analiza, predloženo je da se oksidacija etanola podijeli na dva područja pri različitim temperaturama. U prvom koraku se molekule kisika adsorbiraju na Ag/HAP. U drugom koraku, atomski kisik nastaje disocijacijom molekularnog. Zatim se CH_3CH_2OH*, uglavnom sa kisikom, oksidira u CH_3CHO*, pri temperaturnom rasponu od 423 – 523 K. CH_3CHO* se dalje oksidira u CO_2 uz oksidacijsko sredstvo(OS), uključujući nastajanje kisika O i hidroksilne grupe OH u rekacijama koje se izvode na temperaturama višim od 523K.

U temperaturnom području od 423 do 523 K, energijski je moguća reakcija s etanolom kako bi se dobio acetaldehid (Ea= 35.9 kJ/mol). Postoje dvije moguće reakcije u ovakvom sustavu: (i) acetaldehid je slabo adsorbiran na površini metala, kao npr. Au(1 1 1) i Pt(1 1 1), koji služe kao lakovi za desorpciju s površine, (ii) acetaldehid može reagirati dalje sa oksidacijskim sredstvima te potpuno oksidirati i proizvesti CO_2. Ovaj način nije favoriziran

ispod 523K, zbog relativno velikih prepreka za formiranje CO_2, dok na temperaturama iznad 523 K dolazi do aktivacije C-C veze koja može dovesti do stvaranja CO_2.

Pokazalo se da hidroksiapatit ima dobru sposobnost raspršivanja Au i Pd nanočestica. Površina hidroksilnih skupina i neporozna struktura HAP-a stabiliziraju metalne prekurse kako bi se ravnomjerno distribuirali na HAP površini. Može se zaključiti da aktivne stanice mogu biti smještene na Ag nanočesticama i biti odgovorne za izvrsnu selektivnost.

Ipak, efekt sučelja između Ag nanočestica i HAP matrice, ne može se sasvim isključiti. Zbog posjedovanja kationske izmjene i adsorpcijskog kapaciteta, dobro definirane monomerne aktivne vrste mogu se imobilizirati na površini HAP-a. Na temelju navedenih svojstava, HAP može učinkovito raspršiti i stabilizirati Ag čestice sa uskom distribucijom nano-veličine. Ipak, neke su stvari još uvijek neriješene: (i) blagi rast Ag nano-kristala na HAP površini; (ii) interakcija između HAP-a i Ag, pogotovo fina struktura Ag na sučelju; (iii) reakcijski mehanizam za oksidaciju etanola, poput efekta koraka i nedostataka Ag nanočestica. Ovo istraživanje daje uspješno rješenje za razvoj visoko selektivnih katalizatora za transformaciju materijala biomase u kemikalije dodatne vrijednosti. Uvid u mehanizam alkoholne dehidrogenacije može se potencijalno koristiti za kovanje metalnih katalizatora (Ag i Cu).

4.6. Heterogeni Ru-hidroksiapatit katalizator za blagu racemizaciju alkohola

Uobičajen i povoljan način za dobivanje enantiomernih čistih spojeva sastoji se u korištenju racemične smjese koja je jeftina i lako se prozvodi. Od postojećih metoda racemizacije, fokus je usmjeren na kiralno nestabilne spojeve koji sadrže aktivne kiralne centre, kao npr. cijanohidrini, koji se mogu lako racemizirati pomoću kiseline, baze ili termičke obrade. Što se tiče skupine kiralno stabilnih sekundarnih alkohola ili derivata estera, Pd spojevi su se pokazali kao pogodni za racemizaciju sekundarnih alilnih estera (paladij (Pd), a posebno rutenij (Ru) kompleksi, koristili su se kao katalizatori za racemizaciju alifatskih ili benzilnih sekundarnih alkohola). Nekim alkoholnim racemičnim katalizatorima su potrebni aditivi, kao npr. baze ili ketoni. Katalizatori se teško uklanjaju iz reakcijske smjese zbog svoje homogene prirode.

Racemizacija kiralno stabilnih sekundarnih alkohola izvedena je pomoću heterogenih katalizatora, u blagim reakcijskim uvjetima bez ikakvih aditiva ili kokatalizatora. Katalizator

se temelji na Ru^{3+} ionu imobiliziranom na kalcij hidroksiapatitu (Ru-HAP), koji racemizira neželjeni enantiomer (nekoliko α-benzilnih i alifatskih alkohola mogu biti racemizirani pod blagim reakcijskim uvjetima (na 80 ˚C u toluenu), bez aditiva i kokatalizatora):



Ru-HAP je prethodno opisan kao aerobni alkoholni oksidacijski katalizator, ali ako se odgovarajuće modificira i primjeni u atmosferi bez kisika, on postaje učinkovito sredstvo za racemizaciju sekundarnih alkohola. Materijal kojem je baza hidroksiapatit, djeluje pod dovoljno blagim uvjetima da bude kompatibilan sa tehnikama rezolucije i ne treba nikakav dodatak ili kokatalizator.

Preko kombinacije XRD, Raman, SEM, XPS, N_2 adsorpcije i ICP analiza dobiven je uvid u strukturna svojstva materijala. Rezultati su pokazali da je Ru-HAP pogodan katalizator za racemizaciju benzilnih i alifatskih sekundarnih alkohola, koji se lako može odvojiti jednostavnom filtracijom kad se reakcija završi, za razliku od homogenih sustava gdje se katalizatori ne mogu lako odvojiti od produkta. Primarni, sekundarni i aromatski amini inhibiraju reakcije u potpunosti, baš kao i karboksilne kiseline, te u manjoj mjeri esteri. Rezultati su također pokazali da se Ru-HAP katalizator ne može upotrijebiti u istoj posudi s lipazama koje se kinetički rješavaju alkohola transesterifikacijom. Enzimi su proizvodi od kojih se očekuje da inhibiraju Ru-HAP katalizator, čak i ako je uočeno da Ru-HAP katalizator ne utječe na aktivnost enzima. U svim slučajevima gdje su u kombinaciji bili homogeni Ru katalizatori s lipazama, primijećeno je značajno smanjenje aktivnosti ili čak ukupna deaktivacija Ru katalizatora. [19]

4.7. Usporedba različitih Lewisovih kiselina podržanih hidroksiapatitom kao novim katalizatorom Friedel - Craftsove alkilacije

Alternativni načini zamjene uobičajenih Lewisovih kiselina, poput $AlCl_3$, sa katalitičkim reagensima u Friedel-Craftsovim reakcijama su predmet velikog interesa u industriji, jer njihovi stehiometrijski reagensi, koji se uništavaju prilikom izdvajanja organskih produkata, čine veliku štetu prirodnom okolišu.

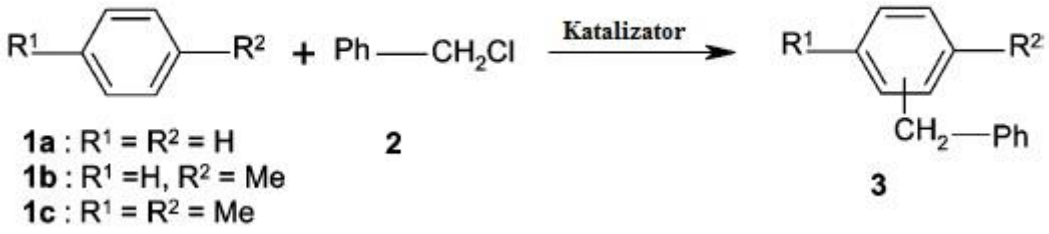
Stoga, posljednjih godina, mnogo truda usmjereno je ka promociji ove kemijske reakcije te je prijavljeno nekoliko sintetičkih procedura vezano za Friedel-Craftsove reakcije. Ove metode uključuju montmorilonite, zeolite, sol-gel silikate ili aluminij silikate i dr. katalizatore.

Mnoge kemijske reakcije u heterogenom mediju, kao Knoevenagelove reakcije, hidratacija nitrila i Friedel - Craftsove alkilacije razvijene su korištenjem prirodnih fosfata, te prirodnih fosfata dopiranih s mineralnim solima.

Nedavno, sintetizirana ja apatitska struktura te time definirana nova „obitelj“ fosfatnih katalizatora. Naime, pokazano je da je fluorapatit vrlo dobar katalizator Knoevenagelove kondenzacije.

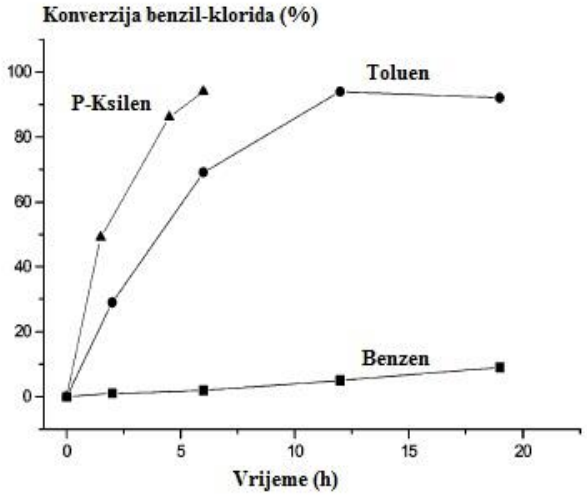
HAP je u fokusu pažnje, zbog njegove potencijalne iskoristivosti kao adsorbensa, ili važnije, kao katalizatora u reakcijama između krutine i plina.

Ovdje će biti riječ o korištenju hidroksiapatita kao nove čvrste osnove, samostalne ili aktivirane metalnim halidima, poput $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ u Friedel-Craftsovim alkilacijama.



Slika 10. Prikaz mehanizma Friedel-Craftsove alkilacije

Najprije je pripravljena Friedel-Craftsova alkilacija samo u prisutnosti hidroksiapatita. Dobiveni rezultati benzilacije benzena, toluena i p-ksilena sa 0.1g katalizatora prikazani su na Slici 11. Sa slike je vidljivo da prinosi premašuju 90% za toluen i *p*-ksilen, dok je najbolji dobiveni prinos benzilacije benzena 50% u 48 h.



Slika 11.Ovisnost konverzije benzil-klorida o vremenu

Važno je znati da reaktivnost aromatske jezgre raste sa brojem elektronskih donorskih grupa. Tako *p*-ksilen sa dvije metilne grupe lakše reagira od toluena sa samo jednom grupom, a značajno više od benzena. Dokazano je da je HAP kiseli katalizator koji može pridonijeti razvoju čišćih katalitičkih procesa i promovirati Friedel - Craftsovu benzilaciju.

Zatim, prikazana je aktivacija HAP-a sa metalnim ionima. Uspoređene su katalizatorske aktivnosti $ZnCl_2$, $NiCl_2$ te $CuCl_2$ podržanih hidroksiapatitom u reakciji benzena, toluena i *p*-ksilena sa benzil kloridom. U svim slučajevima, najbolja aktivnost primijećena je kod katalizatora koji sadrže cink. Aktivnost $ZnCl_2$/HAP mnogo je veća nego kod $NiCl_2$ i $CuCl_2$/HAP. Kod benzilacije benzenom, $CuCl_2$ podržan sa hidroksiapatitom pokazuje najmanju aktivnost (samo 51% benzil klorida reagira unutar 24 h). No, u toluen i *p*-ksilen benzilaciji, razlika između $CuCl_2$ i $NiCl_2$/HAP nije značajna. $ZnCl_2$/HAP, $NiCl_2$/HAP i $CuCl_2$/HAP ubrzavaju reakciju mnogo bolje od samog hidroksiapatita. Visoka selektivnost prema monoalkilnim spojevima dobivena je sa svim katalizatorima. Selektivnost prema monoalkilaciji je mnogo veća kod toluena i *p*-ksilena nego kod benzena. Također, prilikom alkilacije toluena, primijećena je dominacija *para*-supstituiranih spojeva (63% *para* / 37% *ortho*)

Konačno, za sve dopirane katalizatore vrijedi da se reaktivnost aromatskih jezgri povećava s brojem doniranih grupa elektrona. Impregnacija MCl_2 na HAP izaziva značajan sinergistički efekt. Visoka reaktivnost i unikatnost u kombinaciji sa lakoćom upotrebe i manjim utjecajem na okoliš čini ih „atraktivnim“ homogenim kiselim reagensima. Vjeruje sa da navedeni novi reagensi predstavljaju značajno otkriće u razvoju čvrstih katalizatora.[20]

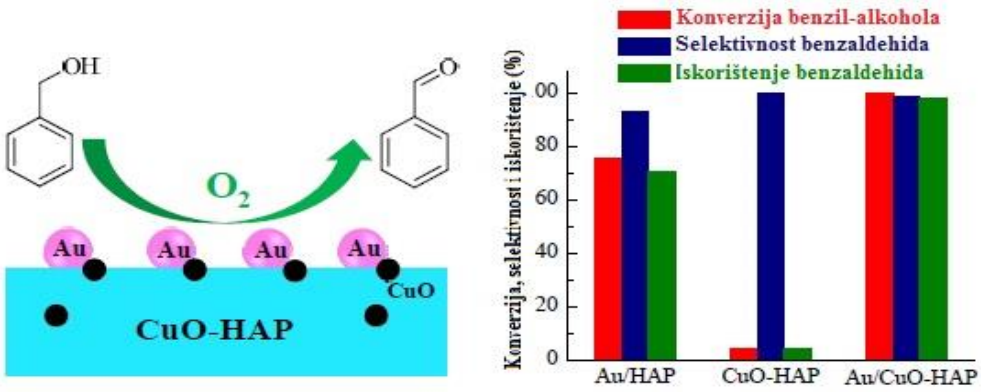
4.8. Bimetalni sinergistički Au/CuO-hidroksiapatitni katalizator za aerobnu oksidaciju alkohola

Prekomjerna upotreba „tradicionalnih“, stehiometrijskih oksidansa, kao što su dikromati i permanganati, stvara ekološke probleme te mnogi nusproizvodi nastaju zbog prekomjerne oksidacije. U cilju zaštite okoliša, pomno su proučavani nanomaterijali na temelju plemenitih plinova poput Pd , Au , Pt, i Ru, kao potencijalni katalizatori.

Zlato se smatralo inertnim materijalom sve dok Haruta i suradnici nisu pokazali, da dobro raspršene nanočestice Au na podlozi TiO_2, pokazuju visoku aktivnost pri niskim temperaturama oksidacije CO. Posljednja dva desetljeća nanočestice Au su privukle veliku pozornost zbog visoke katalitičke aktivnosti u raznim reakcijama.

Pronađeno je da bimetalni Au katalizator ima bolju katalitičku aktivnost i selektivnost od jednometalnih katalizatora, zbog podesivih i sinergističkih svojstava (npr. Au-Pd / TiO_2 katalizator je korišten za oksidaciju primarnih C-H veza u toluenu, oksidaciju primarnih alkohola, izravnu sintezu vodikova peroksida itd.). S druge strane, Zhao i suradnici izvjestili su da stabilnost i trajnost $Au/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizatora može biti poboljšana dodavanjem Bi. Zhang i suradnici su, pak, pronašli da Au s Co daje izvrsnu katalitičku aktivnost i dugoročnu stabilnost prilikom hidrokloriranja acetilena itd. Bimetalni Au-Cu katalizatori se naširoko koriste za oksidaciju CO, redukciju CO_2, hidrogenaciju cinamaldehida, oksidacuju plinske faze benzilskog alkohola i sl.

Za istraživanje katalitičkih svojstava prilikom oksidacije alkohola, metodom precipitacije, također, je pripravljen katalizator koji sadrži zlato i bakrov oksid na hidroksiapatitu (Au / CuO - HAP). Kataliza se izvodi u tekućoj fazi aerobne oksidacije alkohola. Dokazano je da je katalitička aktivnost i selektivnost benzaldehida u oksidaciji benzilnog alkohola s bimetalom katalizatorom Au/CuO-HAP, znatno bolja nego u reakcijama s jednometalnim katalizatorima, kao što su Au/HAP i CuO-HAP (Slika 12).



Slika 12. Usporedba konverzije, selektivnosti i iskorištenja benzaldehida s razl. katalizatorima

Konverzija benzilnog alkohola i selektivnost benzaldehida u uvjetima aerobne oksidacije je bila 99,7%, odnosno 98,4%. Razni aromatski alkoholi se efikasno pretvaraju u odgovarajuće aldehide ili ketone preko Au / CuO-HAP katalizatora. Također je prednost što se Au / CuO-HAP katalizator može ponovno koristiti, još barem četiri puta bez gubitka aktivnosti, te ima visoku iskoristivost pri reciklaži.[21]

4.9. Sinteza i karakterizacija srebra dopiranog hidroksiapatitnim nanokompozitnim premazom i procjena antibakterijskoj i korozijskoj otpornosti u simuliranoj tjelesnoj tekućini

Hidroksiapatitni materijali su pobudili velik interes istraživača jer se naširoko primjenjuju kao biomedicinski materijali, kao npr., punila za kosti, u inženjerstvu izrade skela, kao bioaktivni premazi, u mekanim popravcima tkiva, zbog njihove odlične biokompatibilnosti, osteokonduktivnih svojstava i sličnosti anorganskim sastojcima ljudskih kostiju.

HAP biokeramika se obično ugrađuje u obliku granula i poroznih skela (šipki). Glavno ograničenje korištenja su njihova mehanička svojstva (pr. makroporoznost). Za sada je još uvijek velik izazov pospješiti mehanička svojstva HAP-a, ali se primjenjuju Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 nano-veličina i različiti metali kako bi se ta mana smanjila.

Jedan od kritičnih problema u ortopediji i stomatologiji su infekcije povezane s implantatima. Uklanjanje implantata obično je potrebno zbog stvaranja biofilma, čak i ako su bakterije inherentno osjetljive.

Biofilmovi su pronađeni u više od 60% kroničnih infekcija rana. Rane su uglavnom kolonizirane jednom vrstom mikroorganizama, ili pak više (najčešće bakterija *Staphylococcus aureus i Pseudomonas aeruginosa*).

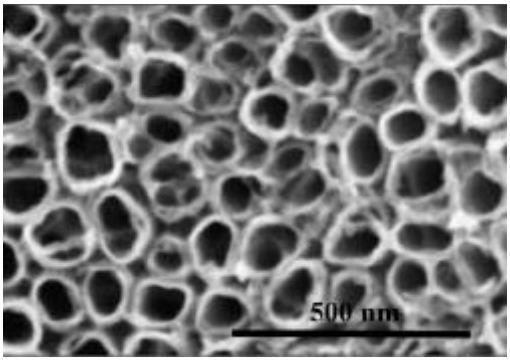
Struktura biofilma smanjuje difuziju i djeluje kao primarna barijera sprječavajući ulaz polarnih i nabijenih antibiotika. Zbog toga, i problema povećanja globalne otpornosti na antibiotike, potrebne su alternativne strategije.

Istraživanja su pokazala da srebrom dopirani HAP pokazuje obećavajuća antimikrobna svojstva, uz uvijet da koncentracija oslobođenih iona srebra bude niska, kako bi se izbjegli citotoksični učinci.

Postoje metode koje omogućuju Ag-HAP-nim prevlakama prianjanje na metalne površine pomoću prskanja, sol-gel elektroforeze, plazmatskog prskanja, itd. Također, se primjenjuje elektroforetsko taloženje zbog njegovog jednostavnog formiranja premaza na podloge složenih oblika.

Mnogi radovi govore o visokim koncentracijama dopinga koje je opasno za tijelo, a snaga premaza je niska. No,nađeno je da je s malom količinom srebra osigurano dobro prianjanje zbog postojanja anodiziranog titanovog oksida, te su postignuti odlučni rezultati za stavljanje uzorka u simuliranu tjelesnu tekućinu (SBF).

Dakle, proučavane su srebrom dopirane HAP primjese. FTIR, XRD i TEM karakterizacija pokazala je da su to homogene čestice nano veličina. XRD metoda potvrdila je formiranje šesterokutne strukture HAP-a kaljenjem na 600 stupnjeva, uz mali pomak maksimuma prema nižim vrijednostima dodatkom srebra. XPS spektar je potvrdio formiranje Ag^{2+}, Ag^{+} i Ag^{0} stanja. Ispitivanje je pokazalo da sloj TiO_2 nano-cjevčica poboljšava čvrstoću veze (Slika 13).



Slika 13. SEM prikaz uredno poredanih nanocjevčica TiO_2

Rezultati antimikrobnog testa su pokazali da je antimikrobna učinkovitost Ag-HAP-a, zapravo, funkcija količine srebrovih iona, drugim riječima, ako je HAP dopiran sa malom

količinom srebra, dolazi do izvrsne otpornosti na bakterije (*E. coli* i *S. aureus*) i obrnuto. Testovi na koroziju su, također, pokazali veliku korozijsku otpornost pri takvim uvjetima. Dakle, srebrom dopiran HAP sa malom količinom srebra, pokazao se kao dobar izbor.[22]

5. ZAKLJUČAK

Iako se hidroksiapatit najčešće upotrebljava kao biomaterijal, u ovom radu naglasak je stavljen na njegovu primjenu u katalizi, koja je također uvelike važna.

Zahvaljujući visokom stupnju stabilnosti i fleksibilnosti apatitske strukture, moguć je velik broj ionskih izmjena, na mjestima kalcijevih iona ili fosfatnih i hidroksilnih skupina što rezultira promjenama svojstava, parametara kristalne rešetke, topivosti, morfologije, ali bez promjena u simetriji. Upravo ova svojstva, uz njegovu jaku adsorpcijsku sposobnost, omogućuju mu da se uvelike primjenjuje u katalizi kao katalizator ili nosač za katalitički aktivne tvari.

Prikazano je uspješno korištenje hidroksiapatita u heterogenim kemijskim pretvorbama kao što su Knoevenaglove reakcije, Friedel-Craftsove alkilacije i Michaelove adicije. Nakon trajnog istraživanja o korištenju hidroksiapatita kao katalizatora, pronađena je jednostavna i djelotvorna sinteza različitih halkona putem Claisen-Schmidtove kondenzacije pomoću već korištenog sustava HAP-voda uz mikrovalno zračenje. Mnoge kemijske reakcije u heterogenom mediju, kao Knoevenagelove reakcije, hidratacija nitrila i Friedel-Craftsove alkilacije razvijene su korištenjem prirodih fosfata, te prirodnih fosfata dopiranih s mineralnim solima.

Dakle, visoka aktivnost hidroksiapatita kao katalizatora u kombinaciji s lakoćom upotrebe i smanjenem ekoloških problema, čine ga veoma „poželjnim“ te alternativom za homogene reagense.Zahvaljujući njegovoj strukturi i prostornoj organizaciji hidroksiapatit je odličan nosač za imobilizaciju, koji zadovoljava sve preduslove za uspješnu industrijsku primjenu.

6. LITERATURA

1. Zrnčević S., *Kataliza i katalizatori*, HINUS, Zagreb, 2005.
2. Zlopaša J., Priprava hidroksiapatitnog monolitnog katalizatora, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
3. Koutsopoulos S., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods*, Wiley Periodicals, Inc. Journal of Biomedical Materials Research 62, 600-612, 2002.
4. Balać I., Biomaterijali, Beograd, 528-532, 2010.
5. Plavanjac A., *Kompozitne okosnice na temelju hidroksiapatita i biorazgradivih polimera u inženjerstvu koštanog tkiva*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
6. Samaržija M., Biološka aktivnost kalcijevih fosfata u koštanim nadomjestcima: oktakalcijev fosfat kao alternativa hidroksiapatitu, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
7. Ressler A., Karakterizacija kompozitnog biomaterijala na temelju kitozana i in situ sintetiziranog hidroksiapatita, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
8. Rulis P., Ouyang L., Ching W. Y., *Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: Hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatit*, American Physical Society, 2004.
9. Ignjatović N. L., *Sinteza i dizajniranje strukture i osobina hidroksiapatit/polilaktid kompozitnih biomaterijala*, Doktorska disertacija, Beograd, 2001.
10. Liu D., Yang Q., Troczynski T., Tseng W. J., *Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite*, Biomaterials, 1679-1687, 2002.
11. Li M., Xiao X., Liu R., Chen C., Huang L., *Structural characterization of zinc-substituted hydroxyapatite prepared by hydrothermal method*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 797-803, 2008.
12. Tang X. L. , Xiao X. F Liu R. F., *Structural characterization of silicon-substituted hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method*, Materials Letters, Volume 59, Issues 29-30, 3841-3846, 2005.
13. Jevtić M., *Sonohemijska sinteza i karakterizacija hidroksiapatita i poli(d,l-laktid-ko-glikolid)/hidroksiapatit kompozita*, Magistarska teza, Fakultet za fitičku hemiju, Beograd, 2008.

14. Liptakova B., Hronec M., Cvengrošova Z., *Direct synthesis of phenol from benzene over hydroxyapatite catalysts*, Elsevier Science, 143-148, 2000.
15. Matsuura Y., Onda A., Yanagisawa K., *Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts*, Catalysis Communications, 5-10, 2014.
16. Solhy A., Tahir R., Sebti S., Skouta R., Bousmina M., Zahouily M., Larzek M., *Efficient synthesis of chalcone derivates catalyzed by re-usable hydroxyapatite*, Applied Catalysis A: General, 189-193, 2010.
17. Cengiz S., Uzunoglu A., Stanciu L., Tarakci M., Gencer Y., *Direct fabrication of crystalline hydroxyapatite coating on zirconium by single-step plasma electrolytic oxidation process*, Surfcae and Coatings Technology, Volume 301, 74-79, 2016.
18. Xu J., Xu C. X., Yang X. J., Han Y. F., *Silver/hydroxyapatite foam as a highly selective catalyst for acetaldehyde production via ethanol oxidation*, Catalysis Today, 2016.
19. Wuyts S., DeVos E., Verpoort F., Depla D., De Gryse R., Jacobs P.A., *A heterogeneous Ru-hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols*, Journal of Catalysis, Volume 219, Issue 2, 417-424, 2003.
20. Sebti S., Tahir R., Nazih R., Boulaajaj S., *Comparasion of different Lewis acid supported on hydroxyapatite as new catalysts of Friedel-Crafts alkylation*,Applied Catalysis A: General, 25-30, 2001.
21. Tian T., Liu Y., Zhang X., *Bimetallic synergistic Au/CuO-hydroxyapatite catalyst for aerobic oxidation of alcohols*, Chinese Journal of Catalysis, 1358-1364, 2015.
22. Mirzaee M., Vaezi M., Palizdar Y., *Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid*, Material Science and Engineering C, 675-684, 2016.

Životopis

Rođena sam 28. prosinca 1991. u Odžaku, u Bosni i Hercegovini. Pohađala sam *Osnovnu školu Vladimira Nazora* u Posavskoj Mahali te nakon toga upisala opću gimnaziju u *Srednjoj školi Pere Zečevića* u Odžaku. Maturirala sam 2010. godine, a 2013. godine upisujem se na *Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije* Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila sam u Laboratoriju ulazne kontrole *Končar D&ST-a* koja je obuhvatila ispitivanje brtvenih materijala, krutih izolacijskih materijala i tekućih izolacijskih materijala.

Završila sam preddiplomski studij *Kemija i inženjerstvo materijala*, 2016. godine, obranom završnog rada pod mentorstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića, s temom „Primjena hidroksiapatitne keramike u katalizi“ te iste godine upisujem diplomski studij na istom fakultetu.