

ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΑΣΒΕΣΤΟΠΟΙΗΣΗ: ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΣΤΑΘΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

Ε. Μήλα, Π.Γ. Κουτσούκος

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τ.Κ.26504, Πάτρα

*Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (ΙΤΕ)/Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ),
Σταδίου, Πλατάκι Αχαΐας, Τ.Κ.26504, Πάτρα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βιολογική ασβεστοποίηση, ο σχηματισμός δηλαδή δυσδιάλυτων αλάτων του ασβεστίου-κατά κύριο λόγο φωσφορικών- λαμβάνει χώρα κατά την επαφή των βιολογικών ρευστών με ιστούς ή με βιοπροσθετικά υλικά. Η θερμοδυναμική κινούσα αιτία για το σχηματισμό των αλάτων του φωσφορικού ασβεστίου είναι ο υπερκορεσμός των βιολογικών ρευστών ως διάφορες κρυσταλλικές φάσεις του φωσφορικού ασβεστίου. Παρά την εντατική έρευνα στον τομέα αυτό τα τελευταία 50 χρόνια, ο μηχανισμός του σχηματισμού των αλάτων αυτών παραμένει άγνωστος. Σημαντικό πρόβλημα στη διερεύνηση των μηχανισμών βιολογικής ασβεστοποίησης είναι ο σχηματισμός ενδιάμεσων, ασταθών κρυσταλλικών φάσεων του φωσφορικού ασβεστίου και η ταχεία τους μετατροπή στην σταθερότερη θερμοδυναμικά κρυσταλλική φάση του υδροξυαπατίτη ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική της κρυστάλλωσης της πλέον ασταθούς κρυσταλλικής φάσης των αλάτων του φωσφορικού ασβεστίου, του μονετίτη (CaHPO_4 , DCPA). Η μελέτη και οι μετρήσεις της κινητικής έγιναν με την υψηλής επαναληψιμότητας μέθοδο της εισαγωγής κρυσταλλικών φύτρων DCPA σε υπέρκορα διαλύματά του. Οι μετρήσεις των ρυθμών κρυσταλλικής ανάπτυξης έγιναν με την υψηλής ακριβείας και επαναληψιμότητας μέθοδο του σταθερού υπερκορεσμού σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασία 37°C και σε τιμή pH 6.0. Η διατήρηση του υπερκορεσμού των διαλυμάτων επιτεύχθηκε με την προσθήκη διαλυμάτων χλωριούχου ασβεστίου, φωσφορικού νατρίου και καυστικού νατρίου. Στα διαλύματα αυτά η στοιχειομετρία ασβεστίου (Ca):Φωσφορικά (P) ήταν 1, όπως και στο DCPA. Η σταθερότητα της σύστασης, επιβεβαιώθηκε από τις αναλύσεις της συγκέντρωσης ασβεστίου και φωσφορικών στα διαλύματα καθ' όλη τη διάρκεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Η ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης που καταβυθίζοταν γινόταν με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων (XRD, ATR-IR, TGA, SEM). Οι μετρήσεις του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης του DCPA έδειξαν ότι η εξάρτησή του από τον σχετικό υπερκορεσμό των διαλυμάτων ήταν δεύτερης τάξης, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο για την κρυστάλλωση είναι η επιφανειακή διάχυση.

Μελετήθηκε επίσης και η δυνατότητα κρυσταλλικής ανάπτυξης του μπρουσίτη ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD), σε κρυσταλλικά φύτρα DCPA σε υπέρκορα διαλύματά του και μετρήθηκε ο ρυθμός της ανάπτυξης των κρυστάλλων του DCPD στο υπόστρωμα αυτό, το οποίο από κρυσταλλογραφική άποψη παρουσιάζει συμβατότητα. Και στην περίπτωση αυτή βρέθηκε η αυτή εξάρτηση του ρυθμού από τον σχετικό υπερκορεσμό των διαλυμάτων ως προς DCPD, γεγονός το οποίο δηλώνει ότι ο μηχανισμός παρέμεινε αμετάβλητος, για την ανάπτυξη των δύο κρυσταλλικών στερεών στο υπόστρωμα του DCPA.

Τέλος, εξετάστηκε και η κρυστάλλωση αλάτων φωσφορικού ασβεστίου σε κολλαγόνο τύπου II. Οι πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, pH) ήταν ίδιες με τις αντίστοιχες των πειραμάτων τα οποία έγιναν για τη μελέτη της κρυσταλλικής ανάπτυξης του DCPA. Τα διαλύματα στα οποία εισήχθη υπό μορφή στερεού το κολλαγόνο, ήταν υπέρκορα ως προς αμφότερες τις κρυσταλλικές φάσεις, DCPA και DCPD. Η κρυσταλλική ανάπτυξη στο υπόστρωμα του κολλαγόνου II, ξεκίνησε μετά την πάροδο εξαιρετικά μακράς επαγωγικής περιόδου, η οποία ήταν συγκριτικά βραχύτερη για τα διαλύματα με υψηλότερο βαθμό υπερκορεσμού. Η συνακόλουθη κρυσταλλική ανάπτυξη έγινε με ταχύτατους ρυθμούς, και ήταν ταχύτερη στα διαλύματα υψηλότερου υπερκορεσμού. Η κρυσταλλική φάση, η οποία συλλέχθηκε μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων κρυσταλλικής ανάπτυξης, ήταν ψευδομορφικός μη στοιχειομετρικός απατίτης (CDHA). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει τον σημαντικό ρόλο τον οποίο διαδραματίζει το υπόστρωμα στην σταθεροποίηση των κρυσταλλικών φάσεων του φωσφορικού ασβεστίου.

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ESF) και από Ελληνικούς Εθνικούς Πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος 'Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση', Δράση ΑΡΙΣΤΕΙΑ II, (κωδικός Έργου 4420).