KOLEMANİTTEN YOLA ÇIKARAK DİŞ DOLGU MALZEMESİ OLMAYA ADAY BORAPATİTİN SENTEZLENMESİ VE SERTLİK ÖZELLİĞİNİN BELİRLENMESİ

FADİME ÇOBAN

GİRİŞ

- Apatit minerali, saydam ve yarı saydam yapıya, camsı görüntüye sahip bir taştır. Apatit minerali, üç tür minarelin ortak adıdır.
- Bu minareller; klorapatit, hidroksilapatit, fluorapatittir. Volkanik kayalarda bulunan ve volkanizma sonucu oluşan bir mineraldir. Apatit minerali doğada, grimsi yeşil, yeşil, kahverengi, sarı, mavimsi, beyaz ve kırmızı gibi birçok renkte bulunabilir.[1]
- Apatit minerali, kemiklerin ve dişlerin ana maddesi olan kalsiyum fosfat mineral grubuna aittir.
- Apatit minerali, diş minesini oluşturan aynı elementleri içerir ve diş problemleri için mükemmel bir yardımcı olmasını sağlar ve kırık kemikleri onarır.
- Apatit taşının kullanım alanları arasında diş ağrısı, baş ağrıları, görme duyusu uyarıcı, baş dönmesi ve bağışıklık sistemini güçlendirmek gibi fiziksel rahatsızlıkların iyileştirilmesi vardır.[2]

Hidroksiapatit, 'Kristal Dolgu' diye bilinir. Hidroksiapatit, okyanuslardaki derin deniz mercanlarından elde edilir. Hidroksiapatit uzun yıllardır ortopedi ve plastik cerrahide kullanılmaktadır. Hidroksiapatit diğer dolgu maddelerinden farklı olarak derideki elastin-kolajen miktarını artırabilir. Hidroksiapatit, kas, kemik, kıkırdak ve deriyi aynı anda yenileyebilme özelliğine sahip olduğundan „anti-aging" özellikte bir dolgu maddesidir. Kristal dolgular, laboratuvar koşullarında elde edilen CaHA (kalsiyum) mikro partiküllerinden ve su bazlı jelden oluşur. "CaHA " yapısal bileşenleri kalsiyum ve fosfat iyonları olup; insan dokusunda doğal olarak bulunan maddelerdir. [3]

- Doğada bulunan boratlar çeşitli elementlerle bileşik oluşturmuştur. Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) bir kalsiyum borat bileşiğidir. [4]

Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyoseramik türlerinden tekrar emilen biyoaktifler olarak α-TCP (α-trikalsiyum fosfat), β-TCP (β-trikalsiyum fosfat), OHAp (hidroksiapatit), FAp (florapatit) en bilinen yapılardır. Hidroksiapatitin bu gibi iyonlarla yer değiştirmesi halinde kristal yapı örgüsü parametreleri, morfoloji, kristal yapı, termal şartlar ve çözünürlükte birçok önemli değişiklik meydana gelir. Hidroksiapatitlerde, borun yapı ve sentez karakterizasyonu katı hal yöntemiyle yüksek sıcaklıklardaki fırınlar kullanılarak yapılmış, apatit yapısının tetrahedral PO_4 gruplarından oluştuğu, bor eklendiğinde ise borat grupları tarafından fosfat ve OH grupları yer değiştirerek yeni kalsiyum borhidroksiapatit bileşiğinin geçerli bir stokiyometrisi önerilmiştir. [5]

- Mikrodalgalar; koherent ve polarize ışınlar olup, 1 mm-1m dalga boyu ve 0.3- 300 GHz frekans aralığına sahip elektromanyetik radyasyondur. [6,7] Mikrodalga spektrumun büyük bir kısmı iletişim amaçlı kullanılır. 900 MHz ve 2.45 GHz olan dar bir frekans aralığı ise ısıtma amaçlı kullanılır. Bazı ısıtma amaçlı mikrodalga uygulamalarda 28, 30, 60 ve 83 GHz frekans değerlerinin kullanılmış olduğu rapor edilmiştir. [6] Mikrodalgaların en önemli karakteristik özelliği; partikülleri bütünüyle ve derinliklerine nüfuz ederek ısıtmasıdır. Isı, materyalin içinde oluşturulduğundan ortamın ısınması için enerji ve zaman harcanmaz. [7]

DENEYSEL METOT

- Deneysel çalışmalarda, başlangıç maddeleri olarak $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$, H_3PO_3, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ kimyasal maddeleri kullanılmıştır.
- Mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen sentezlerde Siemens marka HF12G240 17 model, 2.45 GHz ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır.
- IR spektrumları ise Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR spektrometresiyle 4000-550 cm^{-1} aralığında çekilmiştir.
- X-ışınları toz kırınım desenleri Pananalytical Empyran marka difraktometre ile alınmıştır. Yüzey görüntüleri Zeiss Gemini 500 model mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.
- Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine uygun mol oranlarında tartılmış, havanda ezilerek öğütülmüştür.
- Öğütülen karışımlardan yaklaşık 1 gram tam tartım alınarak krozelere konulmuştur.
- Karışımlar, 600 W ve 800 W güç değerlerinde 10-15 dakika sürelerle reaksiyona maruz bırakılmışlardır. Elde edilen ürünler, havanda öğütülerek, X-ışınları toz kırınımı desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatöre konulmuştur.
- Mikrodalga yöntem kullanılarak gerçekleştirilen bütün deneylerde aynı işlemler uygulanmıştır.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol
MD 1	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + H_3PO_3$	1:1
MD 2	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + H_3PO_3$	2:1
MD 3	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + H_3PO_3$	1:5
MD 4	$2CaO.3B_2O_3.5H2O + H_3PO_3$	5:1

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol
MD 5	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)H_2PO_4$	1:1
MD 6	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)H_2PO_4$	2:1
MD 7	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)H_2PO_4$	1:5
MD 8	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)H_2PO_4$	5:1

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol
MD 9	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:1
MD 10	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	2:1
MD 11	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:5
MD 12	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	2:1

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol
MD 13	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + Ca3(PO_4)_2$	1:1
MD 14	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + Ca3(PO_4)_2$	2:1
MD 15	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + Ca3(PO_4)_2$	1:5
MD 16	$2CaO.\ 3B_2O_3.5H_2O + Ca3(PO_4)_2$	5:1

SONUÇ-TARTIŞMA

- ✓ MD3 kodlu numunenin XRD ve SEM-EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. MD3 kodlu deneye ait X ışınları toz kırınım desenleri verilmiştir. Kolemanit ve borapatit bileşiklerine ait kırınım desenleri sırasıyla mavi ve lila renkleri ile işaretlenmiştir. Başlangıç maddesi olan kolemanitin yanında, hedef bileşik olan borapatitin de bir miktar oluştuğu gözlemlenmektedir. MD3 kodlu deneye ait SEM görüntüsü incelendiğinde 500 nm boyunda ve 50 nm kalınlığında çubuklar ve bunların yanında 20-30 nmlik küçük şekilsiz yapılar gözlenmiştir. EDX analizi ile ürünlerin içerdiği P, B, Ca ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir.
- ✓ MD6 kodlu numunenin XRD ve SEM-EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. MD6 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri verilmiştir. Kolemanit ve borapatit bileşiklerine ait kırınım desenleri sırasıyla yeşil ve mor renkler ile işaretlenmiştir. Başlangıç maddesi olan kolemanitin yanında, hedef bileşik olan borapatitin de bir miktar oluştuğu gözlemlenmektedir. MD6 kodlu deneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. İlgili görüntü incelendiğinde, 500nm ile 1 mikron arasında değişen boyutlara sahip polidispers parçacıkların elde edildiği belirlenmiştir.
- ✓ MD11 kodlu numunenin XRD ve SEM-EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. MD11 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri verilmiştir. Kolemanit ve borapatit bileşiklerine ait kırınım desenleri sırasıyla sarı ve pembe renkleri ile işaretlenmiştir. Başlangıç maddesi olan kolemanitin yanında, hedef bileşik olan borapatitin de bir miktar oluştuğu gözlemlenmektedir. MD11 kodlu deneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde parçacıkların gözenekli ve delikli bir yapı olduğu görülüp, üzerinde yapılan EDX analizi ile ürünlerin içerdiği P, B, Ca ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir.
- ✓ MD14 kodlu numunenin XRD ve SEM-EDX analizleri de gerçekleştirilmiştir. MD14 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri verilmiştir. Kolemanit ve borapatit bileşiklerine ait kırınım desenleri sırasıyla mavi ve sarı renkleri ile işaretlenmiştir. Başlangıç maddesi olan kolemanitin yanında, hedef bileşik olan borapatitin de bir miktar oluştuğu gözlemlenmektedir. MD14 kodlu deneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. İlgili görüntü incelendiğinde 10-20 nm lik elipse benzeyen homojen oldukça küçük parçacıkların yuvarlak toplar oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan EDX analizi ile ürünlerin içerdiği P, B, Ca ve O elementlerinin varlığı belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Tübitak 2209A Lisans Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programı kapsamında 2019/2 döneminde destek almıştır.

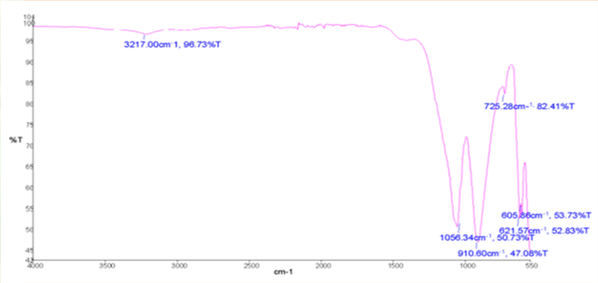
Çalışmanın gerçekleşmesinde bana destek olan Öğr. Gör. Doç. Dr. Gülşah Çelik Gül ve Doç. Dr. Seda Beyaz' a teşekkür ederim.

KAYNAKÇA

- [1] http://blog.isbiliravm.com/sifali-dogal-taslar/apatit-nedir.html
- [2] https://www.degerlidogaltas.com/apatit-tasi/
- [3] https://www.nuketeroglu.com/estetik-uygulamalar/hidroksiapatit-dolgu/
- [4] https://www.drsertac.com/kopek-baligi-disi-dolgusu/
- [5] Güler, H, Gündoğmaz, G. (2008). „Kolemanit ve Diamonyum Fosfatın Farklı Yüksek Sıcaklıklarda Oluşturduğu Ürünlerin Yapılarının Karakterizasyonu", BAÜ FBE Dergisi, 10(1), 3-18.
- [6]Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M. and Ramakrishnan ,P.A., „Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", Chem. Mater ,v.11,(1999) 882.
- [7] Rao, K.J. and Ramesh, P.D, „Use of microwaves fort he syntesis and processing of materials", Mater. Sci.",v.18,(1995) 447.

BULGULAR

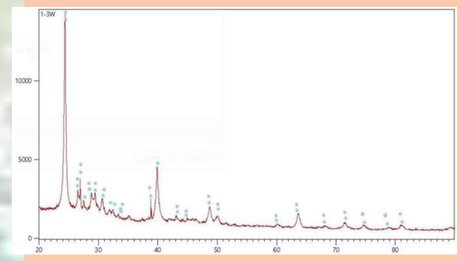
MD3 İçin;



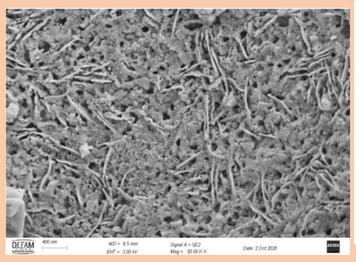
MD3 kodlu deneye ait FTIR spektrumu

Titreşim	Frekans (cm^{-1})
$U_2(BO_3)$ [8]	725.28
$U_2(PO_4)$ [8]	910.60
$U_2(PO_4)$ [8]	1056.34
$U_2(OH)$ [9]	605.86/621.57
H_2O [9]	3217.00

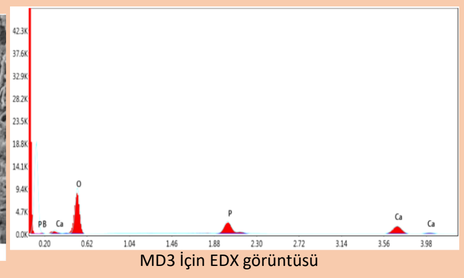
MD3 kodlu deneye ait FTIR spektrum verileri



MD3 için X-ışınları toz kırınımı desenleri

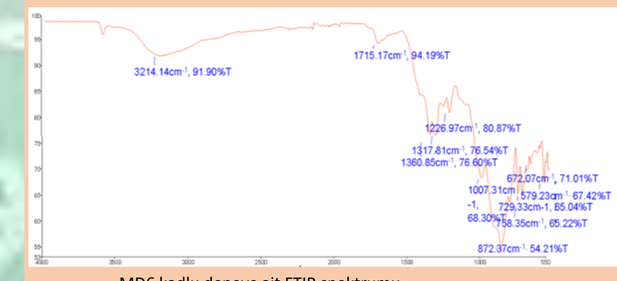


MD3 kodlu deneye ait SEM görüntüsü



MD3 İçin EDX görüntüsü

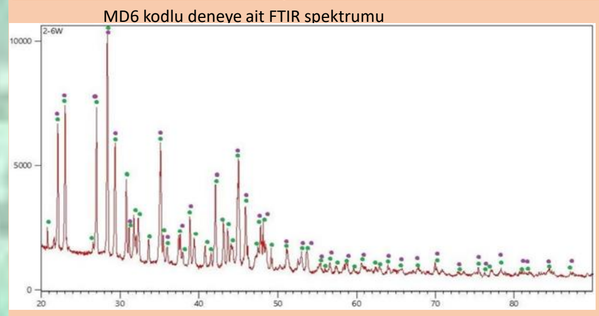
MD6 İçin;



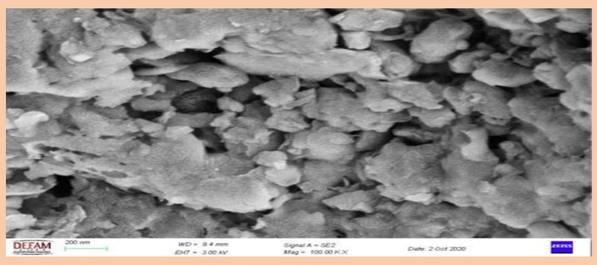
MD6 kodlu deneye ait FTIR spektrumu

Titreşim	Frekans (cm^{-1})	Titreşim	Frekans (cm^{-1})
$U_4(PO_4)$ [10]	579.23	$U_3(BO_3)$ [8]	1226.97
$U_2(OH)$ [9]	672.07	BO_2 [9]	1317.81
$U_2(BO_3)$ [8]	729.33/758.35	H_3BO_3 [9]	1360.85
B_2O_3 [9]	872.37	H_2O [9]	3214.14
$U_1(PO_4)$ [11]	1007.31		

MD6 kodlu deneye ait FTIR spektrum verileri



MD6 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri



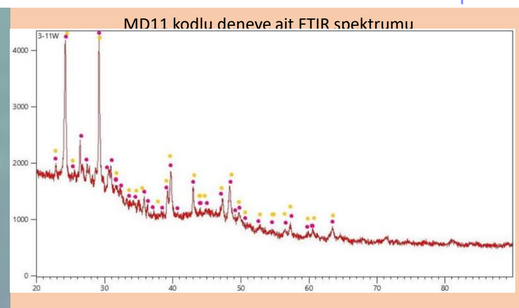
MD6 kodlu numuneye ait SEM görüntüsü

MD11 İçin;

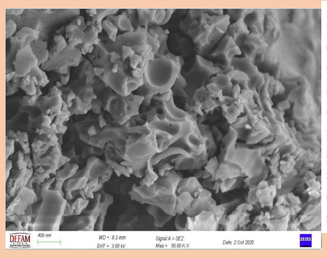
MD11 kodlu deneye ait FTIR spektrumu

Titreşim	Frekans (cm^{-1})
$U_2(OH)$ [9]	604.58
$U_1(PO_4)$ [12]	925.59
H_3BO_3 [9]	1052.01
H_2O	3209.21

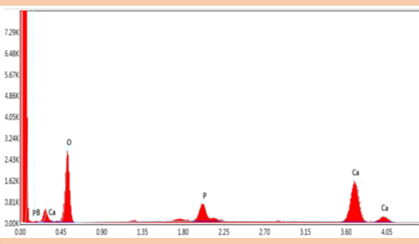
MD11 kodlu deneye ait FTIR spektrum verileri



MD11 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri



MD11 kodlu numuneye ait SEM görüntüsü



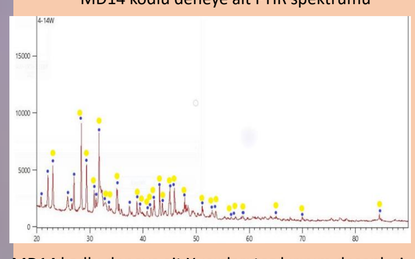
MD11 İÇİN EDX görüntüsü

MD14 için;

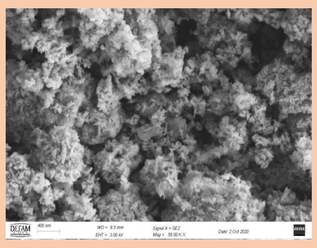
MD14 kodlu deneye ait FTIR spektrumu

Titreşim	Frekans (cm^{-1})	Titreşim	Frekans (cm^{-1})
$U_4(PO_4)$[10]	563.17	$U_1(PO_4)$[12]	934.78
$U_2(OH)$[9]	601.73	$U_1(BO_3)$[8]	1026.95
$U_2(BO_3)$[8]	729.92/759.81	H_3BO_3[9]	1362.33
B_2O_3[9]	874.32	H_2O[9]	1612.38/3216.86

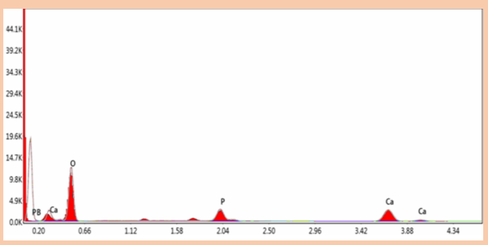
MD14 kodlu deneye ait FTIR spektrum verileri



MD14 kodlu deneye ait X-ışınları toz kırınım desenleri



MD14 kodlu numuneye ait SEM görüntüsü



MD14 İÇİN EDX görüntüsü