

# **Áramlásvezérelt és önmeghajtó kalcium-alginát alapú szerkezetek előállítására és jellemzése**

*Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei*

**Samu-Zahorán Réka**

Témavezetők:

Dr. Tóth Ágota, *egyetemi tanár*  
Dr. Horváth Dezső, *egyetemi tanár*

**KÉMIA DOKTORI ISKOLA**

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

2024



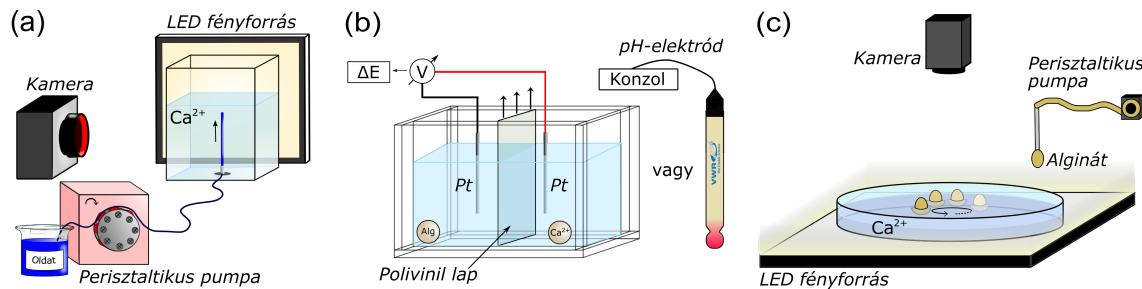
# 1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

Az egyensúlytól távoli reakciók jelentősége a biológiai folyamatokban (fehérjék szerkezeti átalakulásai, önszokszorozódás), illetve a szervesetlen rendszerekben (óceáni kúrtők, szilikátcsövek) vitathatatlanul nagy. Kialakulásukhoz szükséges a kémiai reakciók és a transzportfolyamatok kölcsönhatása is, azonban bonyolultságuk miatt egyszerűbb rendszerekben érdemes először feltérképezni azok mozgatórugóit. Ezt a szervesetlen önszerveződő struktúrák esetén a kemobrionika vizsgálja. Kutatócsoportunkban korábban már foglalkoztak az önszerveződő csapadékképződéssel három-dimenziós (3D) áramlásvezérelt rendszerben, mivel a módszer lehetővé teszi a képződő csapadék tulajdonságainak kontrollálását mikro- és makroskálán egyaránt. A szerves struktúrák (hidrogélek), illetve a hibrid (szerves-szervesetlen) rendszerek kialakulásának megértésére és jellemzésére azonban még nem került sor a reakció-transzport folyamatok szemszögéből. A hidrogélek a természetben is előfordulnak (kollagén, zselatin), magas víztartalommal rendelkeznek és ezért a gyógyászatban nagy jelentőséggel bírnak (kontaktlencsében, égési sérülések esetén, higiéniai termékekben). Munkám első felében a biológiában szintén jelentős, csontokat, fogakat alkotó kalcium-foszfát képződését, a kalcium-foszfát csapadékképződési reakciót, a kalcium-alginát gélesedési reakciót, illetve ezen reakciókon alapuló hibrid szerves-szervesetlen rendszer vizsgálatát tűztem ki célul 3D áramlásvezérelt rendszerben. A keletkező struktúrák mikro- és makroszkópikus jellemzése során a dinamikus fázisdiagramok megalkotása mellett a rendszer elektrokémiai, diffúziós és reológiai sajátosságait térképeztem fel. Az irodalom alapján a kalcium-foszfát kristályosodása több módon valósulhat meg, ezért fontosnak tartottam a csapadékképző reakciót különböző kémhatásoknál megvizsgálni és a keletkezett struktúrák minőségi elemzését elvégezni.

A természetben megfigyelt jelenségek és élőlények működése gyakran ad ötletet azok leutánczására. Ezen úgynevezett bioinspirált megoldások akár feladatok elvégzésére is hasznosíthatóak. Például, Leonardo da Vinci a madarak szárnyainak tanulmányozásával találta fel a repülőgépek kezdetleges konstrukcióit. Ma is számtalan új bioinspirált megoldás születik, melyek a fizikai tudás mellett a kémiai ismeretekre is hagyatkoznak. A reakciók és/vagy transzportfolyamatok hasznosításával akár egy mesterségesen elkészített, sejtre emlékeztető „motor” autonóm mozgása is létrehozható, ami a jövőben szállításra, kapcsolóként, vagy szennyezőanyag-eltávolítóként alkalmazható. Továbbá, az élőlényeknél és az élettelen rendszerekben is egyaránt megfigyelhetők egymás közötti kölcsönhatások, amelyek során kollektív viselkedési mintázatok figyelhetők meg (madarak rajzása, közlekedés, bolygók keringése). Ezen rendszerek magasabb szinten történő szerveződésének tanulmányozása új szabályszerűségekre, működési erőkre világított rá. Munkám második felében így a kalcium-alginát hidrogélelből létrehozható úszó hidrogélgyöngy működésének elvét, dinamikájának feltérképezését tűztem ki célul, a több hidrogél esetén kialakuló szinkronizáció vizsgálata mellett.

## 2. Kísérleti rész

Az áramlásvezérelt kísérleteket egy három-dimenziós plexi edényben végeztem el, amelybe nátrium-alginátot és/vagy nátrium-foszfátot, vagy csak trinátrium-foszfát, dinátrium-hidro-génfoszfát vagy nátrium-dihidrogénfoszfát sókat tartalmazó oldatot áramoltattam egy csövön keresztül (1. (a) ábra). Az áramoltatást az edény aljában elhelyezett tömítésen keresztül egy perisztaltikus-



1. ábra. A kísérletek során használt a) áramlásvezérelt rendszer, b) elektrokémiai cella és c) Petri-csészés elrendezés

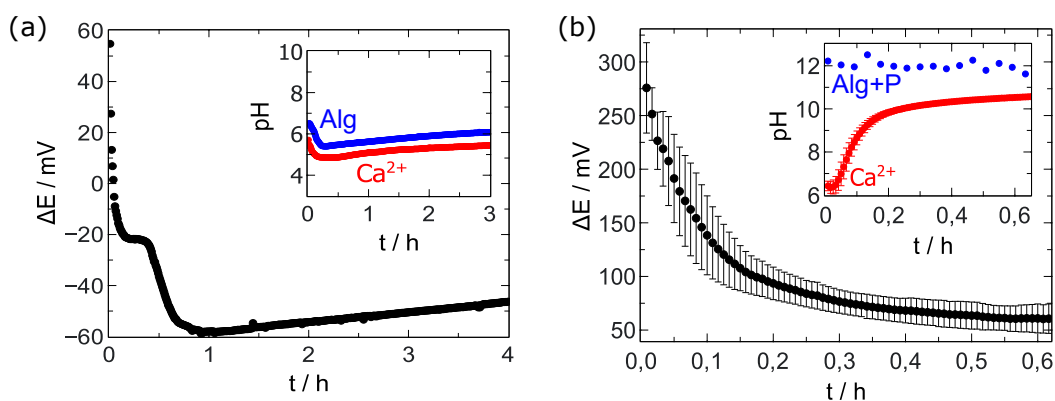
tikus pumpával végeztem el. Az edényt a beáramoltatás előtt kalcium-klorid oldattal töltöttem fel. A könnyebb detektálhatóság érdekében metilénkékkel megfestettem a nátrium-alginát oldatot. Továbbá, minden kísérletet megvilágítottam egy LED fényforrással, illetve fekete (foszfát) vagy fehér (alginát) háttérrel alkalmaztam. A reaktánsok találkozási során keletkező struktúrák időbeli változását kamerával rögzítettem. A kísérleteknél a térfogatáramlási sebességet, az oldatok koncentrációját, és így a köztük fellépő sűrűségkülönbséget állítottam. A foszfátoldatok esetén a kémhatást is beállítottam a különböző protonált formában lévő foszfátsó bemérési tömegek arányának módosításával. A kompozit struktúrák növekedését lézerrel megvilágítva tanulmányoztam. Viszkoelasztikusságukat reométerrel vizsgáltam, míg a rendszer elektrokémiai tulajdonságát egy általunk készített cellában (1. (b) ábra) mértem. A hidrogélben képződő csapadékok és ionok mennyiségi eloszlását egy általunk megírt programban Wolfram Mathematica segítségével szimuláltam. A különböző kalcium-foszfát csapadékok összetételét és morfológiáját porröntgen diffrakcióval és pásztázó elektronmikroszkóppal határoztam meg.

Az úszó hidrogélgöngyöt egy csepp nátrium-alginát oldat belecseppentésével egy Petri-csészében tárolt kalcium-klorid oldatban hoztam létre (1. ábra (c)). A motor mozgását felületből kamerával rögzítettem. A kiértékelést házikészítésű programokkal végeztem el. Ezen kívül részecskeképen alapuló sebességmeghatározást is hajtottam végre az önműködő hidrogél működési elvének meghatározására.

### 3. Új tudományos eredmények

I. *Kalcium-foszfát–kalcium-alginát hibrid hidrogélek előállításánál a csapadék beépítése növeli a hidrogél elasztikusságát, míg nagyobb mennyiségű egy törékeny vékony membrán állítható elő, ami a potenciálkülönbség időbeli változásában egylépcsős csökkenést eredményez a gélesedés során fellépő diffúzió megakadályozásával. [3]*

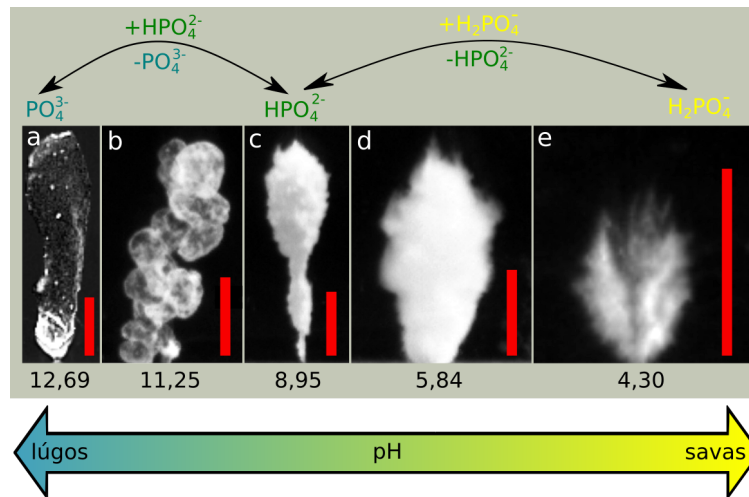
Az áramlási sebesség és a kalcium-klorid koncentráció változtatásával három különböző hidrogél struktúrát hoztam létre a 3D áramlásvezérelt rendszerben: szétterülő, bimbózó és áramló cső. Az áramlási sebesség és a nátrium-foszfát koncentrációjának változtatásával, állandó nátrium-alginát és kalcium-klorid koncentráció mellett szétterülő, repedő és ballon kompozitokat állítottam elő. A kompozitok falának növekedését időben nyomonkövetve megállapítottam, hogy a transzportfolyamat főként diffúzió során valósul meg. Továbbá, az általunk használt legnagyobb foszfátkoncentrációnál ( $c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 263 \text{ mM}$ ) a gélben keletkező csapadék meggátolta a diffúziót, így ott állandó vastagságú, vékony membrán jött létre. Reológiai mérésekkel összehasonlítottam a tiszta alginát hidrogélt a hibriddel. Megállapítottam, hogy a folyáshatár független a kalcium-foszfát tartalomtól, illetve a foszfátion tartalom csökkenti a viszkoelaszticitást. Elektrokémiai méréseket is végeztem a rendszeren, amely során kiderült, hogy a reakció főként pH-vezérelt, illetve csökkenő foszfátion koncentrációval egy- vagy két-lépcsős mechanizmusú a potenciálkülönbség időbeli változása (2. ábra).



2. ábra. A potenciálkülönbség időbeli változása során megfigyelt a) kétlépcsős és b) egylépcsős mechanizmus. A kis ábrákon az oldatok kémhatásának időfüggése látható

II. A foszfátoldatok kémhatásának változtatásával lineárisan, oszcillálva, vagy lépcsősen növekedő kristályos csövek vagy ballon alakú membránok állíthatók elő szabályozottan 3D áramlásvezérelt rendszerben. [2]

A 3D áramlásvezérelt rendszer alkalmas különböző makroszerkezetű kalcium-foszfát csapadékok létrehozására, amelyet a 3. ábra szemléltet. Trinátrium-foszfát reaktáns használata



3. ábra. A pH hatása a kalcium-foszfát csapadékok makroszerkezetére. A piros skála 0,5 cm-nek felel meg

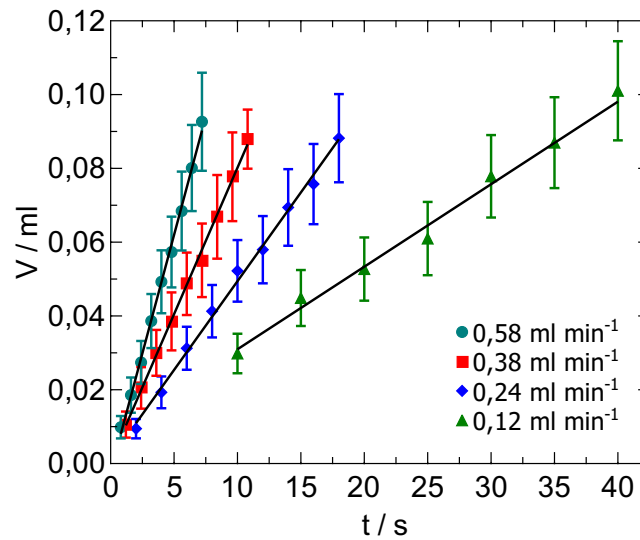
ta során, erősen lúgos (pH = 12,69) oldatot alkalmazva membrán jellegű szerkezetek jöttek létre: lineárisan fejlődő lövellő cső, oszcillálva fejlődő pattogó cső, lépcsőzetesen alakuló szabálytalan henger, illetve ballon. Nátrium-hidrogénfoszfát reaktáns esetén (pH = 8,95) kristályos csapadékcsövek alakultak ki: a tömött, az üreges és az elágazó cső, illetve a korall forma. Megállapítottam, hogy a megnövelt áramlási sebesség okozta csövekben létrehozott áramlás elágazásokat okoz, míg a nagyobb koncentrációk merevebb és kevesebb elágazással rendelkező szerkezeteket eredményeznek. Dihidrogén-foszfát esetén egy, mm-es nagyságrendű kristályt növesztettem. Azt is megfigyeltem, hogy a köztes kémhatásokon olyan csapadékok alakulnak ki, amelyek hordozzák a nagyobb és kisebb pH-n megfigyelt sajátosságokat, ezért a különböző csapadék-összetételeket röntgen diffrakciós mérésekkel meghatároztam. Savas környezetben, pH = 5,51-nél a szilárd anyag összetétele brushit, amit a (020) családnál tartozó reflexióknál intenzívebb csúcsokkal detektáltam. Ugyanez az összetétel pH = 5,84-nél és pH = 6,08-nál megfigyelhető, de az említett reflexiók kisebb intenzitásúak, azaz az orientált növekedés kevésbé jelentős. Brushit mellett klórapatit és monetit is képződik pH = 6,53–10,95 között. A jellemző összetétel pH = 11,20-nál brushit és monetit. Lúgosabb kémhatásnál, ahol a membránszerkezet jellemző, az összetételt nem lehetett meghatározni.

III. *Kalcium-foszfát ballonok növekedése a beinjektált térfogattal lineárisan nő a 3D áramlásvezérelt rendszerben, ahol a térfogatnövekedési sebesség kísérleti hibán belül megegyezik a beáramoltatás sebességével.* [2]

A 3D áramlásvezérelt rendszerben, lúgos kémhatásnál, membrán szerkezetű kalcium-foszfát ballonok képződnek periodikusan. Szimmetrikus struktúrák pH = 12,46 és 11,82 esetén figyelhetők meg, míg aszimmetrikus ballonok pH = 11,34-nál alakulnak ki. A szimmetrikus ballonok  $V$  térfogat időbeli változását Papposz második súlyponttéttele alapján közelíttem:

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R_s \cdot A \quad (1)$$

ahol  $R_s$  a forgástengely és az  $A$  területű sík súlypontja közötti távolság. Az így kiszámolt eredményeket a 4. ábra szemlélteti. A ballon térfogata lineárisan nő az idővel, és az il-

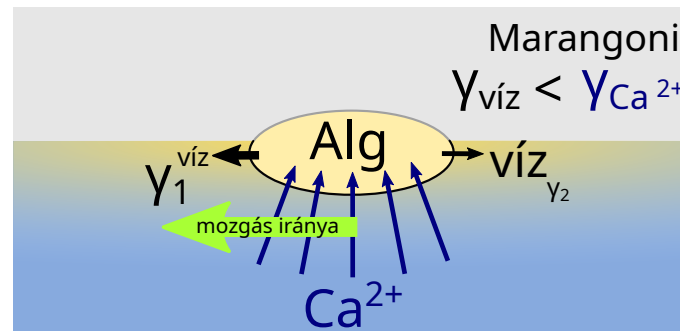


4. ábra. Ballonok térfogatának növekedése időben, pH = 12,46-nál és különböző beáramoltatási sebességeknél

lesztett meredekségekből számolható térfogatnövekedési sebességek kísérleti hibán belül megegyeznek a beáramoltatási sebességekkel, azaz a beinjektált oldat a csapadék struktúráján belül marad.

IV. Létrehozható önmeghajtó úszó kalcium-alginát hidrogélgöngy, ahol a Marangoni hatás okozta mozgás az ozmotikus gradiens általi vízkiáramlás miatt jön létre. [1]

Sikerült elsőként létrehozni egy polimer-alapú, önmeghajtó kalcium-alginát struktúrát, amelyhez nem szükséges „extra” üzemanyag. A hidrogél önmeghajtásának elvét az 5. ábra szemlélteti. A kalcium-klorid oldat és az abba becseppentett nátrium-alginát határfe-



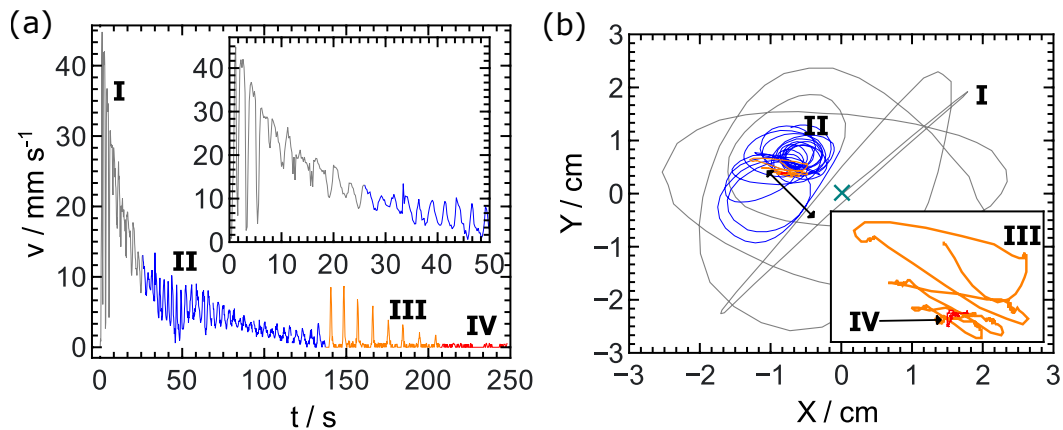
5. ábra. Az úszó kalcium-alginát hidrogélgöngy működésének vázlata

lületén azonnal kialakul a hidrogél. Az ezt követő gélesedés a csepp belsejében történik a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionok cseppbe történő diffundálásával. A gélesedés és a határfelület miatt kialakuló ozmózisgradiens megjelenésével a hidrogél aszimmetrikusan zsugorodik víz kiszorítása közben. A víz távozását árnyékgrafikával és részecskeképen alapuló sebességmeghatározással igazoltam. A hidrogél körül aszimmetrikusan megjelenő víz és a reaktáns kalcium-klorid oldat között felületi feszültség gradiens alakul ki, amely a struktúra mozgását okozza. A működéshez szükséges sűrűségkülönbséget a kiindulási koncentrációk megválasztásával állítottam.



V. Az úszó hidrogélgyöngy a kiindulási koncentrációktól függően az aktívabb, gyakran körmozgást leíró korong vagy a kevésbé aktív, jellemzően egyenes irányt követő hajó formává gelesedik folyamatos és esetenként időszakos mozgás közben. [1]

Kisebbségi nátrium-alginát koncentrációknál (0,3–0,5 % w/V) lapos korong, míg nagyobbánál (1,0–1,5 % w/V) hajó alakú hidrogél képződik. A korongok többféle mozgástípust mutatnak, így négy fajtát különböztettem meg, melyekből folyamatos a translációs (I) és a körkörös (II) mozgás, illetve a szakaszos (III) mozgás a kvázi-egyensúly (IV) beállta előtt. A 6. ábra egy korong mozgásának sebességprofilját és trajektóriáját szemlélteti.

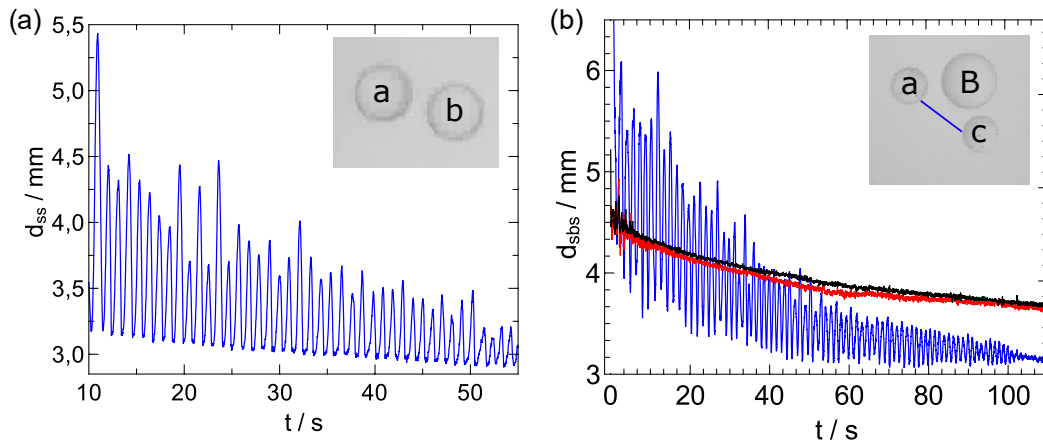


6. ábra. a) Egy hidrogél sebességének ( $v$ ) változása az idő ( $t$ ) függvényében és a kísérlethez tartozó b) trajektória. A négy szín az elkülöníthető négy periódust (I-IV) szemlélteti. Reaktánskoncentrációk: 6 M kalcium-klorid és 0,5 % w/V nátrium-alginát

A Petri-csésze üvegfala és a hidrogél között fellépő kapilláris erők befolyásolják a mozgás irányát, így a translációs szakasz során az egyenes irány idővel egyre kisebb szakaszokon figyelhető meg. A kiindulási koncentrációk is befolyásolják a translációs periódust, ezért a kalcium-klorid koncentráció csökkentésével a Petri-csésze falát megközelítő trajektóriák alakulnak ki. Mindemellett, a kezdeti koncentrációk függvényében változik a periódusok száma, típusa (így a trajektória is), azaz hangolható a mozgás. A korongok aktívabb viselkedést mutattak a hajó struktúrákkal szemben: a legnagyobb mérhető sebességek és a periódusok száma jellemzően a korongoknál nagyobb.

VI. Több úszó hidrogélgöngy összehangoltan képes mozogni 0,5–2,5 s periódus idővel, ahol a különböző méretű hidrogélek közül a kisebbek ütköznek gyakrabban egymással.

Az úszó hidrogélgöngyök között vonzó (kapilláris erők) és taszító (Marangoni hatás) kölcsönhatások alakulnak ki. Mivel a kísérleteimben mindkettő összemérhető nagyságban van, a hidrogélek egymás közelébe érve periodikusan összeütköznek és eltávolodnak. Két úszó hidrogélgöngy esetén először figyeltem meg ilyen összehangolt mozgást, melyet a 7. (a) ábra szemléltet. A hidrogélek egymáshoz viszonyított pozíciójának időbeli változása



7. ábra. a) Két kisméretű hidrogél középpontjai között távolság ( $d_{ss}$ ) időbeli ( $t$ ) változása. b) Egy nagy-, és két kisméretű hidrogél középpontjai közötti távolság ( $d_{sbs}$ ) időbeli változása

alapján az ütközéseket a periódus idő meghatározásával jellemeztem, amelyet a hidrogél mérete befolyásol az ütközések száma mellett, ami a 7. (b) ábrán is látható. Elmondható, hogy a nagyobb struktúrák kevesebbszer, rövidebb ideig ütköznek. Amennyiben kisméretű, és nagyméretű hidrogélt is tartalmaz a rendszer, nagyobb aktivitást a kisméretű hidrogélek mutatnak. Három, négy és öt tag esetén, kis méreteket vizsgálva szinkronizált mozgást figyeltem meg, melyeknek a periódus ideje  $T=0,5-2,5$  s között változott. Hat és hét motor esetén nyitott gyűrű alakult ki, míg nyolcnál nagyobb tagszámoknál lyukas, illetve szorosan rendeződött klaszterek jelentek meg.

## 4. Publikációs lista

### 4.1. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á. Tóth  
*Self-propulsion of a calcium alginate surfer*  
Soft Matter, **19**, 8033–8039 (2023)  
IF<sub>2023</sub> = 2,900
2. **R. Zahorán**, P. Kumar, Á. Deák, E. Lantos, D. Horváth, Á. Tóth  
*From balloon to crystalline structure in the calcium phosphate flow-driven chemical garden*  
Langmuir, **39**, 14, 5078–5083 (2023)  
IF<sub>2023</sub> = 3,700
3. **R. Zahorán**, P. Kumar, Á. Juhász, D. Horváth, Á. Tóth  
*Flow-driven synthesis of calcium phosphate–calcium alginate hybrid chemical gardens*  
Soft Matter, **18**, 42, 8157–8164 (2022)  
IF<sub>2022</sub> = 3,400

### 4.2. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó közlemények

1. N. P. Das, **R. Zahorán**, L. Janovák, Á. Deák, D. Horváth, Á. Tóth, G. Schusztter  
*Kinetic characterization of precipitation reactions: Possible link between a phenomenological equation and reaction pathway*  
Crystal Growth & Design, **20**, 11, 7392–7398 (2020)  
IF<sub>2020</sub> = 4,076
2. **R. Zahorán**, Á. Kukovecz, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schusztter  
*High-speed tracking of fast chemical precipitations*  
Physical Chemistry Chemical Physics, **21**, 21, 11345–11350 (2019)  
IF<sub>2019</sub> = 3,430

$$\Sigma\text{IF} = 17,506$$

## 5. Előadások

### 5.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó előadások

1. **Zahorán R.**, Horváth D., Tóth Á.

*Áramlásvezérelt és önmeghajtó kalcium-alginát alapú szerkezetek előállítása és jellemzése*

PhD-dolgozat bemutatása, MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, 2023. október 26-27, Magyarország

2. **Zahorán R.**, Kumar P., Horváth D., Tóth Á.

*Önmeghajtó kalcium-alginát gyöngyök*

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, 2023. június 8-9, Balatonvilágos, Magyarország

3. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á. Tóth

*Self-propelled calcium-alginate bead*

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, 2022. október 28, online-Mátrafüred, Magyarország

4. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á. Tóth

*Calcium-phosphate chemical gardens*

GRS Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2022. július 16-17, Easton, USA

5. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á. Tóth

*Organic-to-inorganic transition of chemical gardens*

COST Action Chemobrionics Meeting, 2021. szeptember 22-24, Ankara, Törökország

6. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á. Tóth

*Organic-to-inorganic transition of chemical gardens*

ALIFE 2021 Conference on Artificial Life, 2021. július 19-23, virtuális (Prága), Csehország

### 5.2. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó előadások

1. **R. Zahorán**, D. Horváth, Á. Tóth, G. Schuster

*High-speed tracking of fast chemical precipitations*

- 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2021. május 20-22, Budapest, Magyarország
2. **Zahorán R.**, Das N. P., Müller B., Tóth Á., Horváth D., Schusztter G.  
*Kémiai csapadékképződés kinetikai tanulmányozása*  
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottsági ülés, 2019. május 23-24, Balatonalmádi, Magyarország
  3. N. P. Das, B. Müller, **R. Zahorán**, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schusztter  
*Macroscale precipitation kinetics: Towards complex precipitate structure design*  
COST Action CA17120 on “Chemobrionics”, 2019. március 11-13, Granada, Spanyolország
  4. E. Balog, N. P. Das, B. Müller, **R. Zahorán**, Á. Tóth, D. Horváth, G. Schusztter  
*Towards Complex Precipitate Structure Design*  
M-ERA.NET “Material Synthesis in Non-Equilibrium Conditions” Workshop, 2019. január 23-26, Budapest, Magyarország
  5. **R. Zahorán**, G. Schusztter  
*Csapadékképződés indukciós periódusának vizsgálata nagy időfelbontású kamerával*  
XXXIV. OTDK, 2019. március 21, Budapest, Magyarország
  6. **R. Zahorán**, G. Schusztter  
*Csapadékképződés indukciós periódusának vizsgálata nagy időfelbontású kamerával*  
Helyi TDK, 2018. november 22, Szeged, Magyarország
  7. **R. Zahorán**, G. Schusztter  
*Induction period determination of fast precipitation reactions*  
XLI. Kémiai Előadói Napok, 2018. október 17, Szeged, Magyarország
  8. **R. Zahorán**, G. Schusztter  
*Nagy időfelbontású kamera alkalmazása ólom-oxalát csapadék reakciókinetikai vizsgálatához*  
XL. Kémiai Előadói Napok, 2017. október 18, Szeged, Magyarország

## 6. Poszter prezentáció

### 6.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó poszter prezentáció

1. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á Tóth

*Flow-driven fabrication of calcium phosphate/alginate composites*

GRC Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2022. július 17-22, Easton, USA

2. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á Tóth

*Flow-driven fabrication of calcium phosphate/alginate composites*

GRS Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2022. július 16-17, Easton, USA

3. **R. Zahorán**, P. Kumar, D. Horváth, Á Tóth

*Flow-driven fabrication of calcium phosphate/alginate composites*

EPF European Polymer Congress, 2022. június 26 - július 1, Prága, Csehország

### 6.2. Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó poszter prezentáció

1. **R. Zahorán**, Á Tóth, D. Horváth, G. Schuszter

*High-speed tracking of fast chemical precipitation*

GRC Crystal Growth and Assembly, 2019. június 23-28, Manchester, USA

MTMT azonosító: 10074040