

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد



كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: Ph/ MAT/15 /2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: سيواني أنفال

تحت عنوان

تحضير مركبات الهيدروكسي أباتيت- الفوسفات
ثلاثي الكالسيوم

تمت المناقشة يوم 22 / 06 / 2021 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا ومقررا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

حرايز مناد
مزاوي فاطمة الزهراء
خربني جلال

السنة الجامعية: 2023/2022

إهداء

أهدي هذا البحث المتواضع الذي هو ثمرة لتحصيل علمي

إلى صاحب الجميل الذي لا يُرد. شكرا على كل شيء يا كل شيء، إلى من كان كل مساعي يصب في سبيل رؤية نظرات الفخر بعيونه، من كان لي سراجا منيرا وأنار لي درب الحياة، إلى قدوتي الذي رحل باكرا تاركا في قلبي غصة لا تزول لآخر العمر....

والدي العزيز.

إلى بؤرة النور التي عبرت بي نحو الأمل والآمال الجميلة واتسع قلبها لتحتوي قلبي حين ضاقت الدنيا، فروضت الصعاب من أجلي، ولطالما تفتطر قلبها شوقا لرؤيتي متقلده شهادة الماستر، وها هي قد أينعت لأقدمها بين يديك ... والدتي العزيزة.

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله، إلى من أثروني عن أنفسهم فقاسموني حلو الحياة

ومرها...إخوتي

إلى من سأفتقدهم وأتمنى أن يفتقدوني إلى إخوتي في الله إلى زملائي وزميلاتي طلاب

تخصص فيزياء المواد.

سيواني أنفال

تشكرات

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات أحمده سبحانه وتعالى وأشكره أن وفقني لإنجاز هذه المذكرة. أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحمل هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام الى استاذتي الفاضلة ومشرفتي الدكتورة **مزاهي فاطمة الزهراء**، أستاذة بجامعة المسيلة، لمتبعتها المستمر ونصائحها القيمة لي في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج منذ كان الموضوع عنوانا وفكرة إلى أن صار مذكرة وبحثا. لها مني فائق الشكر والتقدير والعرفان، عذرا أستاذتي فلم أجد في كل القواميس والمعاجم الكلمات التي تعطيك حقل فشكرا أيتها الأستاذة الرمز.

أتقدم بالشكر الجزيل للدكتور **حرايز مناد**، أستاذ بجامعة المسيلة، لقبوله ترأس لجنة مناقشة هذه المذكرة و للعون الذي قدمه لنا في إنجاز هذا العمل المتواضع فبارك الله فيك و جزاك عنا كل خير. أشكر أيضا الدكتور جلال خريفي، أستاذ محاضر بجامعة المسيلة، لقبوله المشاركة كمتحن في لجنة المناقشة.

نتقدم بالشكر لرئيس قسم الميكانيك الأستاذ ركبي منصور و الدكتور خلدون (جامعة المسيلة) على إنجاز تحاليل الأشعة تحت الحمراء.

إلى من وجدت فيهم دفي المودة، وقبس العطاء والتجربة إلى كل الذين أنست فيهم جذوة التواصل وصدق التشجيع وأصالة الرأي والمنبت عائشة موحادي، جملي عمر، لحسن...

17نبذة تاريخية. 1.4.4. II
18 مراحل التحضير باستعمال تقنية هلام- سائل. 2.4.4. II
19 ايجابيات و سلبيات طريقة سائل-هلام. 3.4.4. II
20 خصائص الهيدروكسي أباتيت. 5. II
21 الفوسفات ثلاثي الكالسيوم. 6. II
21 المركب هيدروكسي أباتيت - فوسفات ثلاثي الكالسيوم. 7. II
22 المراجع.

III . الفصل الثالث: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة.

28 المقدمة. 1. III
29 المواد الأولية المستخدمة. 2. III
29 3. III طريقة تحضير HA و المركبات HA-TCP
30 1.3. III شروط تحضير HA النقية.
31 2.3. III شروط تحضير مركبات HA-TCP
31 4. III الأجهزة المستعملة لتحليل المساحيق المحضرة.
31 1.4. III جهاز حيود الأشعة السينية.
32 2.4. III جهاز التحليل الحراري الكتلّي والمسح التفاضلي (DSC-TG).
33 3.4. III التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR-FT).
35 4.4. III المعالجة الحرارية للعينات (الفرن).
36 المراجع.

IV . الفصل الرابع: النتائج التجريبية ومناقشتها

38 مقدمة. 1. IV
38 2. IV دراسة التحلل المائي للمحاليل المحضرة.
39 3. IV الدراسة البنيوية للمواد المحضرة عند 700°C .
39 1.3. IV التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD.
40 2.3. IV التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR.
42 4. IV نتائج التحليل الحراري TG-ATD.
45 5. IV دراسة التغيرات البنيوية مع درجة الحرارة.
45 1.5. IV النسبة المولية $\text{Ca/P} = 1.67$.
45 1.1.5. IV التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD.
46 2.1.5. IV التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR.

48Ca /P= 1,5 .النسبة المولية 2.5.IV
48XRD .التحليل باستخدام الأشعة السينية 1.2.5.IV
48FTIR .التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء 2.2.5.IV
51Ca /P= 1,3 .النسبة المولية 3.5.IV
51XRD .التحليل باستخدام الأشعة السينية 1.3.5.IV
51FTIR .التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء 2.3.5.IV
54تحليل النتائج 6.IV
57المراجع
60الخاتمة
62الملخص

المقدمة العامة

قد يتعرّض الهيكل العظمي لجسم الإنسان لبعض الحوادث التي تتسبّب له في انكسارات أو تشققات أو فقدان جزء مهم منه، ممّا يؤدي إلى تعطيل وظيفة أو أكثر من وظائف الجسم. لهذا شرّعت التقنيات الحديثة خلال العقود الأخيرة في تطوير واختيار مواد حيوية ملائمة لثّرع داخل جسم الإنسان. تعتبر عملية إختيار المواد الملائمة من المهام الصعبة للغاية التي يواجهها الباحثون في مجال الطب الحيوي، فهو يتطلّب فهم جيد للخواص الفيزيائية والكيميائية للأنسجة الحيّة و المواد الحيوية المزروعة. يجب ألاّ تسبّب المادة المراد غرسها أيّة تأثيرات ضارّة، كما يجب أن تكون المادّة غير سامة ومتينة بدرجة كافية لتحمل الإجهادات المتكررة مدى الحياة.

تعتبر الهيدروكسي اباتيت ذات الصيغة $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) من أهم المواد الحيوية الأكثر استعمالاً في مجال ترميم العظام في الجسم، حيث تُعد من المواد النشطة حيويًا ولها القدرة على تشكيل رابط جيد يربطها مع النسيج الحي. إلاّ أنّها لا تتحلل (HA) بشكل كبير في البيئة الفسيولوجية. لعلاج هذه الخاصية السلبية التي تُؤثر على النشاط الحيوي، إتجهت الأبحاث إلى دراسة مركبات فوسفات الكالسيوم ثنائية الطور (BCP) و هي عبارة عن خليط من HA غير القابلة للانحلال و فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP) القابلة للإنحلال ممّا يحفز و يُسرّع عملية تكوين عظم جديد في موقع الزرع [1,2,3].

يهدف هذا العمل إلى تحضير مركبات فوسفات الكالسيوم الثنائية BCP المكوّنة من HA و β -TCP بطريقة المحاليل الغروية للحصول على مواد نانوية.

قُسمت المذكرة إلى أربعة فصول رئيسية:

- الفصل الأول: تضمّن هذا الفصل دراسة مرجعية ومفاهيم عامة حول المواد الحيوية بمختلف

أنواعها ومجالات استعمالها.

- الفصل الثاني: تناولنا فيه تعريف الهيدروكسي أباتيت و طرق تحضيرها و خصائصها و فوائدها و عيوبها و نبذة عن فوسفات ثلاثي الكالسيوم.

الفصل الثالث: تناولنا الخطوات المتبعة لتحضير مركبات هيدروكسي أباتيت - فوسفور ثلاثي الكالسيوم (HA-TCP) بنسب مختلفة $Ca/P= 1,3$ و $Ca/P= 1,5$ و $Ca/P= 1,67$ و المواد الأولية لتحضيرها بتقنية سائل-هلام و كذا الأجهزة المستعملة في هذا البحث.

الفصل الرابع: تمّ فيه عرض النتائج المتحصّل عليها و مناقشتها. درسنا في هذا الفصل مركبات الهيدروكسي أباتيت-الفوسفات ثلاثي الكالسيوم بنسب مختلفة بطريقة سائل-هلام باستعمال عدّة تقنيات كانهراج الأشعة السينية و مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

أخيراً، أنهينا المذكرة بخاتمة تضم أهم النتائج التجريبية التي توصلنا إليها في هذا العمل.

المراجع

- [1]– A. Bianco, I.Cacciotti, M. Lombardi, L.Montanaro, Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sinterability, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 345–354.
- [2]– M. Stoia, M. Ionescu, O. Ștefănescu, R. Murgan, M.Stefanescu, Preparation of β -Tricalcium Phosphate from Precursors Obtained by a Wet Precipitation Method, Chem. Bull 53(67) (2008) 1–2.
- [3]– E.C. Victoria, F.D. Gnanam, Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate, Trends Biomater. Artif. Organs 16 (2002) 12–14.

الفصل الأول

عموميات حول المواد الحيوية

1. الفصل الأول: عموميات حول المواد الحيويّة

1.1. مقدّمة

تعتبر حرفة الفخّار أو ما يعرف بالخزف التقليدي من أقدم الحرف التي عرفتها البشريّة، والتي نشأت قبل العصر الحجري الحديث. توغّلت حرفة الفخار أو ما يعرف بالخزفيّات في حياة الإنسان من أجل تلبية مختلف احتياجاته ممّا أدّى إلى تطور استخداماته عبر مختلف الحضارات. تعتمد صناعة الفخّار أساساً على خاصية تحويل الغُضار أو الصلصال عند مزجه بكمية من الماء إلى عجينة لدنة سهلة التشكيل، يتمّ تسخينها عند درجة عالية نسبياً لنحصل في النهاية على مادة صلبة وصلدة. تطورت هذه الحرفة مع الزمن لتتحول إلى صناعة تشمل عدّة ميادين. حالياً، أصبحت تُستخدم الخزفيّات في عدّة مجالات من بينها الصناعة الكيميائيّة والإلكترونيّة والمجال الطبي...

علماً أن بداية استعمال الخزفيّات في المجال الطبي كانت من خلال قيام الإنسان قديماً باستبدال الأعضاء الحيويّة والأنسجة الصلبة بمواد طبيعيّة. قام إتروسكان باستبدال الأسنان المفقودة بقطع من عظام الأبقار، وكذلك تمّت المحاولة من قبل المصريين قديماً باستبدال الأعضاء أو الأجزاء التالفة بمواد أخرى لعدّة قرون ولكن بسبب نقص المعرفة بالخصائص الفيزيائيّة والبيولوجية الضروريّة بانّت بالفشل، وبعد ذلك تمّ إجراء العديد من المحاولات الأخرى للزرع ولكن معظمها فشلت لعدم وجود تعقيم ومعرفة ما إذا كانت المواد المستخدمة سامّة أم لا [1]. حالياً، تعرف عمليات الزرع وترميم العظام تطورا كبيراً من أجل تلبية حاجيات المرضى.

2.1 . تعريف المواد الحيوية

المواد الحيوية هي مادة غير حية تُستخدم في مجال طبي مصمم للتفاعل مع الأنظمة الحيوية. تمّ اعتماد هذا التعريف خلال مؤتمر Chester من طرف جمعية أوروبية سنة 1986 [2]. كما نستطيع تعريفها على أنها مادة غير دوائية مناسبة للإدراج في الأنظمة التي تزيد أو تحل محل وظيفة أنسجة الجسم أو الأعضاء.

3.1 . مجال استخدام المواد الحيوية

تمّ تطوير المواد الحيوية للحفاظ على سلامة وراحة حياة الأشخاص الذين يُعانون من إعاقات وظيفية شديدة أو ضحايا الحوادث. والهدف من تطويرها هو التمكن من صناعة أجهزة و مواد مساعدة وقادرة على تعويض وظائف الأعضاء المصابة أو ترميم العظام التالفة. يوضح الجدول 1 أمثلة عن المجالات الطبية التي تستخدم فيها المواد الحيوية.

الجدول 1.1: أمثلة حول تطبيقات المواد الحيوية [3].

المجال	الأمثلة
طب العيون	العدسات.
طب الأسنان و جراحاتها	مواد الترميم والحشو السنيّ والعظمي/ زراعة الأسنان.
جراحة العظام و المفاصل	مواد حشو العظام/ الأربطة والأوتار الصناعية/ استبدال العظام لعلاج الأورام أو الإصابات الحادة/ الأطراف الصناعيّة للمفاصل (الورك والمرفق والركبة والمعصم).
القلب و الأوعية الدموية	الصمامات القلبيةّ/ جهاز تنظيم نبضات القلب/ الأطراف الوعائية الاصطناعيّة.
المسالك البولية	الكلية الاصطناعيّة/ آلة غسيل الكلى.
الغدد الصماء	البنكرياس الاصطناعي. المضخات المحمولة والمزروعة/ أنظمة تحرير الأدوية.
جراحة عامة	غراء الأنسجة و المصارف الصناعيّة.

1.4. أنواع المواد الحيوية

تمّ استخدام عدّة أنواع من المواد الحيويّة كحشو للعظام أو كبدائل أو كتغليف للمواد. تمّت دراسة هذه الفئات المختلفة وفقا لخصائصها الكيميائية والبيولوجية والميكانيكية التي يمكن تصنيفها إلى صنفين رئيسيين:

- ✓ مواد ذات أصل طبيعي.
- ✓ مواد ذات أصل اصطناعي.

1.1.4. المواد الحيوية ذات الأصل الطبيعي

1.1.4.1.1. **طعوم أجنبية (من مصادر حيوانية) (xénogreffes):** استعمال كائن حي من طبيعة مختلفة (الحيوان) كمصدر للأنسجة العظمية من أجل زرعها داخل جسم الإنسان [4].

1.1.4.1.2. **طعوم عظمية غير ذاتية (allogreffes):** عبارة عن عيّنة من العظم المأخوذ من شخص آخر. أي أنّ مصدر الطعم وموضع زرعه هما لجسمين مختلفين ولكنهما من نفس النوع البيولوجي. وتُعدّ عملية زراعة هذا النوع من الأنسجة أكثر العمليات شيوعاً، حيث يمكن الحصول عليها من المتبرعين الأحياء أو الأموات.

1.1.4.1.3. **طعوم عظمية ذاتية (autogreffes):** تمّ إدخال زراعة الطعوم الذاتية في العلاج في الثمانينيات وشهدت العديد من التطورات بفضل التقنيات المتطورة [5]. تُعدّ هذه العملية عبارة عن نقل نسيج عظمي بشري من جسم الفرد نفسه حيث يتمّ أخذ جزء من عظم غير أساسي للمريض وزرعه في موقع آخر في جسده، وتتميّز هذه العملية بمستوى عالٍ من الأمان الحيوي [6].

1.1.4.4. **المرجان (corail):** إنّه خزف طبيعي مسامي ناتج عن الهيكل العظمي للشعاب المرجانية. يتألّف أساساً من كربونات الكالسيوم على شكل بلورات الأراغونيت (كربونات الكالسيوم < 97%،

والعناصر الشائبة 0.5-1% والأحماض الأمينية 0.07%، والماء (>0.5%). يَسمح الهيكل العظمي للمرجان بالاختراق العظمي لأنه مسامي، حيث أنّ الفتحات المساميّة وحجم المسامات (150µm) يُساعدان على اختراق الخلايا ونمو الأوعية الدموية الجديدة.

يتمتع المرجان بمتانة مكافئة للعظم القشري، ولكن هش. يُستخدم في تثبيت الفقرات (الأمامية والخلفية)، وكحشو في علاج الإصابات الناتجة عن كسور الكعب أو صواني الساق.

5.4.1.1 الكولاجين (collagène): هو عبارة عن بروتين ليفي وهو المكوّن الرئيسي للأنسجة

الضامّة في الثدييات [7]. يوجد الكولاجين عادة في أشكال فيزيائية مختلفة مسحوق أو ألياف أو جلد. تشمل تطبيقاته الطبية خيوط الجراحة وضامدات وقف النزيف وهندسة الأنسجة (العظام والغضاريف والجلد والأوتار والأوعية الدموية وما إلى ذلك) وجراحة التجميل (الشفاه والجلد) والمكملات الغذائية والعدسات اللاصقة وتوصيل الأدوية والكثير من التطبيقات الأخرى [8].

2.4.1. المواد الحيوية ذات الأصل الإصطناعي

تشمل المواد الحيوية الاصطناعية الفئات التالية: المعادن والخزفيات والبوليمرات والمركبات.

1.2.4.1 المعادن

تُستخدم المعادن والسبائك كمواد حيوية على نطاق واسع في جراحة العظام لاستبدال المفصل سواء كلياً أو جزئياً وفي زراعة الأسنان وفي جراحة القلب (المضخات المزروعة ومنظم نبضات القلب). يعود استعمالها الواسع في المجال الطبي إلى خصائصها الميكانيكية الجيدة وتوافقها الحيوي ومقاومتها للتآكل. يتم استخدامها على شكل مسامير للعظم بما في ذلك تثبيت وترميم كسور العظم. تُستخدم أيضاً الأطراف الصناعية المعدنية في عمليات جراحة العظام لاستعادة وظيفة المفصل لأطول فترة ممكنة. يُؤدي التلامس بين العظم والأطراف الصناعية إلى إعادة تشكيل العظم على السطح الموجود بين المعدن والعظم

حتى لو كان المعدن معترفًا به كمادة حيوية خاملة. مع مرور الوقت، يتم تعديل وتكييف سطح المفاصل المعدنية والأنسجة العظمية المحيطة بها بشكل مستمر. تُعتبر أطراف الورك مثالًا نموذجيًا للزرع المعدني داخل العظم التي تمّ دراستها بشكل واسع. يمكن أن يتأثر المعدن في الجسم بسبب آليات مختلفة بما في ذلك التآكل والاحتكاك. يُؤدي الاحتكاك الوركي إلى توليد ذرات تتراكم في الأنسجة حول الأطراف الصناعية وتتلف المعدن [9].

2.1.4.1. المركبات

المواد المركبة هي مزيج من المركبات العضوية و / أو غير العضوية. يسمح هذا بدمج مجموعة من الخصائص التي تقترب من خصائص العظام الطبيعية [10]. تُستخدم سبائك أخرى كمعادن حيوية، وتشمل سبائك النيكل وسبائك الكوبالت - الكروم. وتُستخدم بشكل رئيسي سبائك Co-Cr في المجالات الطبية المختلفة مثل جراحة القلب والعظام وزراعة الأسنان.

3.1.4.1. البوليميرات

البوليميرات هي مواد عضوية بيولوجية فعّالة، وهي جزيئات عضوية مكونة من ذرات الكربون (أو السيليكون في حالة السيليكونات). تتم عملية البلمرة وفقًا لإثنين من العمليات الرئيسية، بالإضافة أو التكتيف، واللّتان تقومان على أساس الهيكل الثلاثي، وخصائصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يشمل البوليمر الطبيعي الشائع المستخدم: الكولاجين والفيبرين والألجينيت والحرير والكيوتوزان وحمض الهيالورونيك، حمض البولي جليكوليد والأجاروز، وتشمل البوليميرات الاصطناعية المستخدمة: حمض البولي لاكتيد، بولي إيثيلين.

البوليمرات الطبيعيّة مثل الكولاجين وحمض الهيالورونيك يساعدان على توجيه الخلايا بمعلومات حيوية داخلية و على الإستجابة الكيميائية والتثبيت الخلوي. مع ذلك، هذه المواد نادرة وغير وفيرة ويمكن أن تُسبب ردود فعل التهابية أو نقل الأمراض الفيروسية.

تمّ تقييم البوليمرات، سواء كانت صناعية أو طبيعية المصدر، على نطاق واسع كحل لاستعادة الوظائف في الأنسجة العصبية التالفة. تُوفر البوليمرات مجموعة واسعة من التنوع، ولا سيما فيما يتعلق بالشكل والخصائص الميكانيكية، ويتفوق توافقها الحيوي على حيوية بعض المعادن والخزف. أظهرت الدراسات العديدة أنه يمكن تشكيل البوليمرات على شكل هياكل داعمة مناسبة، بما في ذلك الأنابيب العصبية، حيث تستطيع تحسين إعادة نمو الأنسجة العصبية التالفة. عموماً، تُوفر البوليمرات الطبيعيّة ميزة التوافق الحيوي والفعاليّة الحيويّة الأفضل، بينما البوليمرات الصناعيّة أو غير الطبيعيّة تمتلك خصائص ميكانيكيّة واستقراريّة هيكلية أفضل. غالباً ما تتيح مزج الاثنين تطوير أنابيب بوليمرية قادرة على تقليد البيئة الفسيولوجية الأصلية للأنسجة العصبية السليمة وبالتالي تنظيم سلوك الخلايا ودعم إعادة نمو الأنسجة العصبية المصابة [11].

تتميز البوليمرات الاصطناعية بالقدرة على التحكم في شكلها وهيكلها الداخلي بشكل ثلاثي الأبعاد، كما يمكن تصنيعها بواسطة طرق متعددة ومختلفة [11].

4.1.4.1 الخزفيات

المواد الخزفية هي مواد لا عضويّة، وعبارة عن أكاسيد، ونيتريدات، وكربيدات غير معدنية. تتميز المواد الخزفية بأنّها مواد غير مرنة و قصفة و هي تمتلك مقاومة ميكانيكية عالية، ومقاومة لإجهاد الضغط و التشوه، و لها معامل قص ضعيف ومقاومة للتآكل الكيميائي الذي يحدث في المواد الأخرى التي

تتعرض للبيئات الحمضية أو القلوية. عادةً ما تتحمل المواد الخزفية درجات حرارة عالية جدًا تتراوح ما بين 1000°C إلى 3400°C .

يتم استخدام المواد الحيوية الخزفية في المجال الطبي منذ سبعينات القرن الماضي لإنتاج أجهزة طبية متنوّعة (مثل إنتاج عدسات العيون الاصطناعية وتصنيع أدوات التشخيص والحرارة والألياف البصرية للمناظير الداخلية). إمتدت مجالات تطبيق السيراميك الحيوي إلى إعادة بناء وإصلاح الأنسجة، ولا سيما الأنسجة العظمية، نذكر من بين هاته الخزفيات الشائعة خزفيات فوسفات الكالسيوم وهي من أهم المكونات غير العضوية التي يمكن أن تعوّض الأنسجة الصلبة البيولوجية. تتكوّن عائلة فوسفات الكالسيوم من معادن ممزوجة من أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) و الأورتوفوسفات (PO_4^{3-}) أو الميتافوسفات أو البروفوسفات ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)، وأحياناً الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيل [12].

تُستخدم خزفيات فوسفات الكالسيوم (الهيدروكسي أباتايت، فوسفات ثلاثي الكالسيوم) بشكل شائع كزرع صناعي لاستبدال العظام. علماً أنّ عملية الزرع تتطلب صناعة مواد ذات خصائص كيميائية وفيزيائية معينة وذات أشكال مختلفة سواء على شكل مساحيق أو هياكل معقدة. تمّ إجراء عدّة أبحاث تخص خزفيات فوسفات الكالسيوم الحيوية لإستعمالها في مجال هندسة أنسجة العظام [13].

المراجع

- [01]– R. Mikhail, E. Robens, Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface, Wiley, Chichester (1983).
- [02]– D.F. Williams, Definitions in biomaterials. Proceedings of a consensus conference of the european society for biomaterials, vol. 4. Chester, England, New York: Elsevier (1987).
- [03]– K. Hing, Bone repair in the twenty–first century: Biology, chemistry or engineering?, Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. 362 (2004) 2821–2850.
- [04]– K. Nakanishi, A Brief History of Natural Products Chemistry, Compr Nat Prod Chem. 1(8)(1998) 1–31.
- [05]– D. Lepage, L. Obert, P. Clappaz, C. Hampel, P. Garbuio, Y. Tropet, Arthrose radioscaphoïdienne traitée par autogreffe ostéocartilagineuse après résection proximale du scaphoïde: Technique et résultats d’une série préliminaire de 10 cas, Rev. Chir. Orthop. Reparatrice Appar. Mot. 91 (2005) 307–313.
- [06]– S.N. Khan, F.P. Cammisa, H.S. Sandhu, A.D. Diwan, F.P. Girardi, J.M. Lane, The biology of bone grafting., J Am Acad Orthop Surg. 13 (2005) 77–86.
- [07]– A. M. Ferreira, P. Gentile, V. Chiono, G. Ciardelli, Collagen for bone tissue regeneration. Acta biomaterialia 8(9) (2012) 3191–3200.

- [08]– E. Rezvani Ghomi, N. Nourbakhsh, M. Akbari Kenari, M. Zare, S. Ramakrishna, Collagen-based biomaterials for biomedical applications. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 109(12) (2021) 1986–1999.
- [09]– L. Rony, R. Lancigu, L. Hubert, Intraosseous metal implants in orthopedics: A review. Morphologie 102(339) (2018) 231–242.
- [10]– K.A.Jockisch, S.A. Brown, K.M. T.W. Bauer, Biological response to chopped–carbon–fiber–reinforced peek., J Biomed Mater Res. 26 (1992) 133–146.
- [11]– R. Boni, A. Ali, A. Shavandi, A. N. Clarkson, Current and novel polymeric biomaterials for neural tissue engineering, J. Biomed. Sci. 25 (2018) 1–21.
- [12]– W. F. DE JONG., LA SUBSTANCE MINÉRALE DANS LES OS, (1926).
- [13]– E. Champion, C. Damia, M. Viana, K. Beaubrun–Giry, C. Drouet, D. Grossin, Elaboration de biocéramiques phosphocalciques, MATEC Web Conf. 7 (2013).

الفصل الثاني

الهيدروكسي أباتيت

.II الفصل الثاني: الهيدروكسي أباتيت

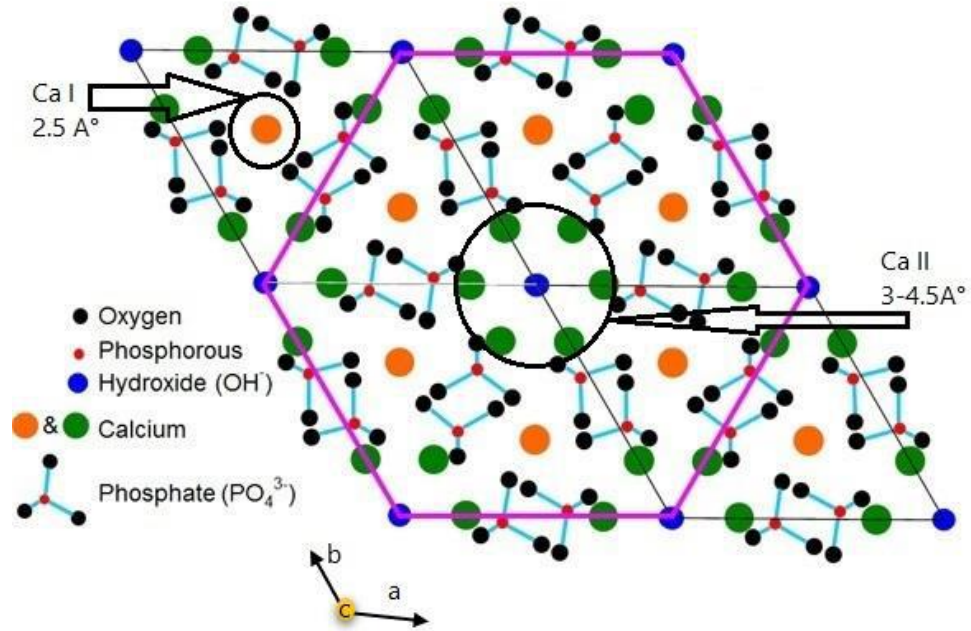
1.II. المقدمة

الهيدروكسي أباتيت (HA) هي من الخزفيات الحيوية الأكثر تطوراً واستخداماً في التطبيقات الطبية خاصة خلال العقدين الماضيين، تُستعمل HA بصفة واسعة في الجراحة العظمية وطب الأسنان نظراً لتشابهها مع المكون المعدني غير العضوي للعظام والأسنان. HA هو المكون المعدني الرئيسي لمينا الأسنان والعاج. يُمكن استخدام الهيدروكسي أباتيت الاصطناعي سواء كمادة حشو لاستبدال العظم المبتور أو كطلاء لتعزيز نمو العظم الجديد. كما يتم إضافة الهيدروكسي أباتيت إلى المكملات الغذائية ومكونات مستحضرات التجميل ومادة امتصاص لتحليل الكروماتوغرافي، تمتاز HA بخاصية التوافق الحيوي والفعالية الحيوية اللازمتين في التطبيقات الطبية [1،2].

2.II. الهيدروكسي أباتيت

الهيدروكسي أباتيت هي أحد مركبات فوسفات الكالسيوم وهي من أهم المكونات غير العضوية المستعملة لترميم وبناء الأنسجة العظمية، غير أنّها قليلة الذوبان في الظروف الفيزيولوجية (درجة الحرارة 37 °C) ودرجة الحموضة (pH=7.4)) مقارنة بالمواد الأخرى (فوسفات ثلاثي الكالسيوم و رباعي الكالسيوم) [3]. الصيغة الكيميائية للهيدروكسي أباتيت (HA) هي من الشكل $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، أين تكون النسبة الستوكيومترية المولية للكالسيوم إلى الفوسفور هي 1.67. زيادة على ذلك، يمثل الكالسيوم % 40.3 والفوسفور % 18.4 وزناً [4]. يتبلور الهيدروكسي أباتيت عادة في النظام السداسي P63/m ، حيث أبعاد خليتها الأولية كالتالي: $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ و $c = 6.881 \text{ \AA}$. يحتوي هيكلها البلوري على نوعين من الأنفاق الموازية للمحور c. يضم النفق الأول أيونات الكالسيوم المشار إليها ب Ca(I) و

المحاطة بمجموعات الفوسفات، في حين يتشكل النفق الثاني من أيونات الكالسيوم الأخرى المشار إليها بـ Ca(II)، ويتم ملئ هذا النفق بواسطة أيونات الهيدروكسيد OH⁻ كما يوضحه الشكل (1.II) [6,5].



الشكل 1.II: الإسقاط على المستوى (001) للبنية البلورية لـ HA [7].

يمكن أيضا أن يتبلور الهيدروكسي أباتيت في النظام البلوري أحادي الميل $P2_1/b$ (monoclinique)، والذي يتميز بمعاملات الشبكة التالية: $a = 9.4214 \text{ \AA}$ ، $b = 2a$ ، $c = 6.8814 \text{ \AA}$ ، والزوايا بين المحاور هي 120° [8].

أظهرت الدراسات النظرية الحديثة أن الهيدروكسي أباتيت (HA) يمكن أن يتبنى هيكليين مختلفين، وأن كل من الشكل البلوري الأحادي الميل والشكل البلوري السداسي مقبولان من الناحية الطاقوية [8]. تعتمد بنية الهيدروكسي أباتيت (HA) و نسبة تبلوره بشكل كبير على طريقة التحضير التي تم استخدامها. علما أنه يمكن تحضيره بعدة طرق تجريبية تسمح لنا بالحصول على أشكال مختلفة من HA (مواد صلبة و مساحيق و أغشية).

3.11. سلوك الهيدروكسي أباتيت مع درجة الحرارة

نظرًا لبنيتها المستقرة للغاية، فإن الهيدروكسي أباتيت (HA) لا تتفكك، في غياب الماء، إلا عند درجات الحرارة العالية جدًا.

يعتمد سلوك فوسفات الكالسيوم بشكل كبير على نسبة الكالسيوم/الفوسفور (Ca/P). فمثلاً، تؤدي المعالجة الحرارية عند 900 °C لمدة 12 h للأباتيت التي تحتوي على نسبة Ca/P أعلى من 1.67 إلى تشكّل هيدروكسي أباتيت والجير (CaO)، في حين يتفكك الأباتيت الفقير من الكالسيوم لتشكيل مزيج من فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP) والهيدروكسي أباتيت (HA) إذا كانت نسبة Ca/P محصورة بين 1.50 و1.67، فإنها تتفكك إلى مزيج من β -TCP وثنائي فوسفات الكالسيوم إذا كان Ca/P أقل من 1.50 [9].

4.11. طرق تحضير الهيدروكسي أباتيت

1.4.11. تقنية الترسيب المائي

تضاف أملاح الكالسيوم ومركب الفوسفات إلى الماء، أين يتم إضافة الفوسفات قطرة بقطرة إلى محلول مائي من ملح الكالسيوم. من بين الأملاح المستخدمة، نجد نترات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم وكلوريد الكالسيوم أو أسيتات الكالسيوم. مصادر الفوسفور المستخدمة عادة هي الفوسفات ثنائي الأمونيوم أو حمض الفوسفوريك. أجرى Changsheng Liu وآخرون ترسيبًا للهيدروكسي أباتيت في درجة الحرارة 35°C باستخدام نترات الكالسيوم و $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ وعند pH يتراوح بين 10 و11. أظهرت النتائج أنّ نسبة الكالسيوم إلى الفوسفور في بداية الترسيب أقل من 1.5، والتي تمّ الوصول إليها في غضون 10 دقائق، وللحصول على النسبة الستوكيومترية 1.67 نحتاج لوقت طويل جدًا [10].

2.4.ii. التفاعل الحراري المائي

تمّ في القرن العشرين استعمال تقنية التفاعل الحراري المائي لتحضير المواد بشكل واسع باعتبارها تقنية مهمّة. باستخدام هذه التكنولوجيا، يمكن تحضير مواد خزفية مختلفة بما في ذلك تحضير الهيدروكسي أباتيت.

التحضير بطريقة التفاعل الحراري المائي هو عملية تستخدم تفاعلات ذات طور واحد أو أكثر موجودة في وسط مائي عند درجة الحرارة $T > 25^{\circ}\text{C}$ وضغط $P > 100\text{kPa}$ لبُلوّرة مواد خزفية مباشرة من المحلول [11].

3.4.ii. تقنية التفاعل صلب-صلب

يتم إنتاج المركّبات الصلبة عن طريق تفاعل صلب-صلب، حيث يتم مزج خليط من المواد الصلبة عند درجة حرارة عالية لتكوين أملاح أو أكاسيد صلبة مع نسبة محددة Ca/p [12]. تتمّ هذه العملية بنسب ستوكيومترية للمواد الصلبة عند درجة حرارة تتراوح بين 900°C و 1300°C . ممّا يتيح هذا التفاعل البسيط إلى إنتاج كميات كبيرة من المواد ذات البنى والخصائص المرغوبة.

يمكن استخدام خليط من كربونات الكالسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم كمادة صلبة في عملية تحضير هيدروكسي اباتيت (HA) النقية أو مركّبات (HA-TCP) أو (HA-CaO). تتمّ هذه العملية وفقا للمعادلتين الرئيسيتين التاليتين :



على الرغم من أن هذه الطريقة تتطلب درجات حرارة عالية جدًا، إلا أنها تسمح بسهولة الحصول على مركبات ثنائية الطور من HA/TCP أو CaO/HA، والتي يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة. غالبًا ما تكون نسبة الفوسفور إلى الكالسيوم في المركبات الناتجة أكبر من النسبة الستوكيومترية (Ca/P>1.67) [13].

II. 4.4. تقنية التحضير سائل-هلام

تقنية سائل-هلام (Sol-gel) لفتت الانتباه مؤخرًا بسبب مزاياها المعروفة جيدًا في إنتاج مساحيق الزجاج والزجاج المتبلور والخزف. تتضمن هذه المزايا الخلط المتجانس على المستوى الجزيئي ودرجة حرارة التحضير المنخفضة وخاصة إنتاج مساحيق بلورية نانوية والقدرة على إنتاج جسيمات بأشكال مختلفة بما في ذلك إنتاج مواد صلبة أحادية البلورة وأغشية رقيقة. تُستخدم تقنية سائل-هلام بسهولة في تغطية الأسطح وتسمح بإعداد أفلام رقيقة عالية الجودة من هيدروكسي أباتيت الكالسيوم على الأسطح المعدنية. إذن، يمكن استخدام تقنية سائل-هلام لتحضير مساحيق وأفلام الهيدروكسي أباتيت عند درجة حرارة منخفضة. إنَّ المرونة الكبيرة للطريقة تفتح فرصًا كبيرة لتحضير أغشية رقيقة بطريقة بسيطة نسبيًا، وهي بديل للرش الحراري الذي يستخدم حاليًا على نطاق واسع في التطبيقات الطبية.

II. 1.4.4. نبذة تاريخية

أُجريت أول عملية بلمرة بطريقة السوائل الغروية من قبل الباحث Ibilmen [14, 15] عام 1845، حيث قام بتحويل حمض السيليك المُرَّض للهواء الرطب إلى زجاج صلب. غير أنه لم يتم استخدام تقنية البلمرة بطريقة السوائل الغروية صناعياً إلا في عام 1939، من قبل شركة Schott Glaswerke الألمانية، وذلك لصناعة الحاويات الزجاجية وبعدها وضع أغشية على مرايا السيارات. لقد اهتمت الصناعة بعد ذلك بتحضير طبقات رقيقة ذات خصائص جيّدة بواسطة طريقة السوائل الغروية.

تستند طريقة سائل - هلام على استخدام سلسلة من تفاعلات التحلل-التكثيف عند درجة حرارة منخفضة لتشكيل شبكات من الأكاسيد البلورية التي يمكن معالجتها حرارياً للحصول على مادة مستقرة [16]. تتشكل شبكة الأكاسيد في المحاليل عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة، وتتم هذه العملية عن طريق تحويل كحولات المعادن مثل: كحولات السيليكون والزركونيوم والألومنيوم والتيتانيوم إلى محاليل.

إذاً، تعتبر الطريقة الكيميائية سائل-هلام أحدث الطرق المستخدمة في الكيمياء اللاعضوية وقد تم تطويرها عام 1989 من قبل الكيميائي الفرنسي J. Livage [18.17] ، حيث تتيح هذه الطريقة العديد من المزايا في إنتاج مواد ذات تجانس ونقاء عاليين، وتتم عند درجات حرارة أقل من تلك المستخدمة في الطرق التقليدية.

2.4.4. II. مراحل التحضير باستعمال تقنية هلام- سائل

المراحل المتبعة لتحضير المواد بتقنية سائل - هلام هي كالتالي:

- تحضير السائل لعملية التحلل المائي.

- تكوّن الهلام لعملية البلمرة.

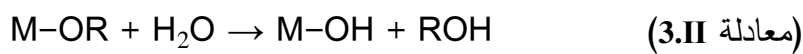
- تجفيف الهلام.

تحضير السائل: يكون النظام في حالة سائلة [16] ويتألف من جزيئات صغيرة موجودة داخل سائل، و

يتم تحضير السائل عند درجة حرارة الغرفة بإضافة الماء إلى المواد الأولية المختارة مما يؤدي إلى حدوث

عملية التحلل المائي، و في حالة استعمال مركبات معدنية مرتبطة بجذور كحولية $M(OR)_n$

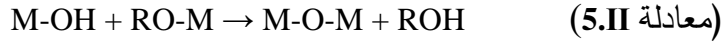
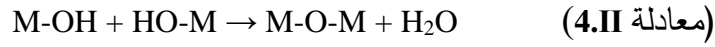
(ألكوكسيدات المعادن)، و تتم عملية التحلل المائي كالتالي:



تكوّن الهلام: يتكوّن الهلام من نظام ثنائي أين تتحبس جزيئات المذيب (الماء أو الكحول) داخل شبكة

ثلاثية الأبعاد من الأكاسيد، مع تكوّن روابط كيميائية تضمن التماسك الميكانيكي للمادة وتعطيها طابعاً

صلباً غير قابل للتشوه [16]. يتكون الهلام نتيجة عملية التكتيف (البلمرة) أين تتكون الرابطة M-O-M كالتالي:



يتم تسريع تفاعلات التحلل المائي والبلمرة بوجود محفزات حمضية أو قاعدية. علماً أنّ تفاعل البلمرة يرافقه عادة التحلل المائي.

التجفيف: بعد انتهاء عملية تكوّن الهلام، يمكن تجفيفه. يتم تبخير الماء والمذيبات العضوية عبر الفجوات والقنوات الموجودة داخل الهلام. لإجراء هذه العملية بسرعة، يمكن وضع الهلام في فرن عند درجة حرارة 120 °C [19].

يمكن أن تأخذ المواد النهائية أشكالاً مختلفة جداً على حسب طريقة تجفيف الهلام، ويمكن أن تكون على شكل مواد صلبة كثيفة أو فجوية أو مسحوق أو ألياف أو مركبات أو أغشية أو طبقات رقيقة.

II . 3.4.4 . ايجابيات و سلبيات طريقة سائل-هلام

الإيجابيات

- القدرة على صنع طبقات رقيقة من أكاسيد المعادن عند درجات حرارة منخفضة.
- القدرة على صنع مواد هجينة عضوية-معنوية (مركبات نانومترية يتم فيها خلط الأنواع المعدنية والعضوية على المستوى الجزيئي) على شكل طبقات رقيقة أو متماسكة بخصائص محددة.
- ترسيب الطبقات الرقيقة على الجانبين من السطح في عملية واحدة.
- صنع ترسيبات متعددة المكونات في عملية واحدة.

السلبيات

- تكلفة مرتفعة للمواد الأولية (الألكوكسيدات).
- صعوبة السيطرة على العملية والحاجة لوقت طويل للعملية.

5.11. خصائص الهيدروكسي أباتيت

تبلغ الكتلة الحجمية النظرية لـ HA 3.156 g cm^{-3} [20]. أظهر الباحث F. N. Oktar أن الكتلة الحجمية التجريبية لـ HA تزداد مع ارتفاع درجات حرارة المعالجة الحرارية [9]. يتميز طيف الأشعة تحت الحمراء للهيدروكسي أباتيت بوجود شريطي الإمتصاص لمجموعات الهيدروكسيل OH^- عند 3562 cm^{-1} و 631 cm^{-1} ، ومجموعة من أشرطة الإمتصاص لمجموعات الفوسفات PO_4^{3-} عند 1081 و 1030 ، 954 ، 601 ، 570 ، 474 cm^{-1} . يتميز مركب الهيدروكسي أباتيت بمجموعة من الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية وهي موضحة في الجدول (1.11).

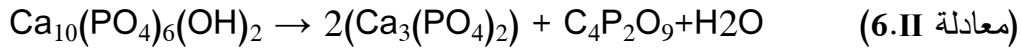
الجدول (1.11) : بعض خصائص الهيدروكسي أباتيت [21-24].

القيم الجبرية	الخصائص
3,15	الكتلة الحجمية (g cm^{-3})
90-85	معامل الشد العالي (GPa)
5,1	صلادة فيكارز (kPa)
120	مقاومة الشد (MPa)
1,2	متانة الكسر (MPa)
0,3	معامل بواسون
11	الانتشار الحراري
1660	نقطة الانصهار ($^{\circ}\text{C}$)
0.15	الحرارة النوعية ($\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$)
0.01	التوصيل الحراري ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$)
1>	مقاومة الكسر ($\text{MPa m}^{1/2}$)

6.11. الفوسفات ثلاثي الكالسيوم

يمكن أن يتفكك الهيدروكسي أباتيت عند درجة الحرارة 1200°C أو عند إضافة مواد أخرى إلى طور ثلاثي كالسيوم الفوسفات ذو اللون الأبيض ، صيغته الكيميائية $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. يملك هذا الأخير بنيتين

هما α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ و β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، حيث يكون الطور ذو البنية α سريع الذوبان والانحلال مقارنة بالطور ذو البنية β [25]. توضح المعادلة الكيميائية التالية تفكك HA إلى $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [27,26]:



يتبلور β -TCP في نظام بلوري معيني السطوح مع المجموعة الفضائية R_{3C} بالإضافة إلى ثوابت الشبكة البلورية $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ / a = b = 10.44 \text{ \AA}, c = 37.40 \text{ \AA}$ [29,28].

تتميز طرق التحضير المختلفة بمزايا وعيوب. يفضل الترسيب الرطب بسبب بساطة العمليات التجريبية ودرجة حرارة التحضير المنخفضة والحصول على مواد نقية بتكلفة معقولة. لكن في بعض الأحيان، تؤدي المردودية المنخفضة والترسيب إلى تغيير التفاعل الكيميائي الذي ينتج عنه شوائب غير مرغوب فيه [30].

تم استخدام β -TCP على نطاق واسع كمادة لتثبيت العظم وكمواد للزرع. في العديد من التطبيقات، خاصية ذوبانية β -TCP مع الزمن تجعل منها مواد مثالية للزرع: حيث يوفر β -TCP دعماً مؤقتاً لنمو العظام ويتم استبداله في النهاية بأنسجة عظمية طبيعية [30].

7.II المركب هيدروكسي أباتيت - ثلاثي فوسفات الكالسيوم

يعتبر المركب الخزفي هيدروكسي أباتيت - ثلاثي فوسفات الكالسيوم (BCP: HA-TCP) مركباً مثالياً، حيث يعرف بفعالته الممتازة في تحفيز نمو العظم [31].

وقد أظهرت الدراسات الأولية على BCP أنه يمكن التحكم في النشاط الحيوي لهذه الخزفيات عن طريق التغيير في نسب β -TCP. مؤخراً، أخذت دراسة BCP أهمية كبيرة كما زادت عملية تصنيع واستخدام خزفيات BCP التجارية كمادة بديلة للعظام لتطبيقات طب الأسنان والعظام [32].

يمكن تحضير β -TCP بطرق مختلفة، من بينها تقنية صلب- صلب والترسيب الرطب الكيميائي. تتميز طرق التحضير المختلفة بمزايا وعيوب متعدّدة. يُفضل الترسيب الرطب المشترك بسبب بساطة عملياته التجريبية ودرجة حرارة التحضير المنخفضة وإنتاج مواد نقية بتكلفة معقولة، ولكن في بعض الأحيان يؤدي إنخفاض المردودية والترسيب إلى تغيير نتائج التفاعل الكيميائي الذي ينتج عنه شوائب غير مرغوب فيها. تستخدم تقنية المحاليل الغروية المرفقة بالإحتراق أيضًا لتحضير β -TCP ولكنها لم تُذكر كثيرًا. يُفضل تقنية المحاليل الغروية بسبب التحريك الجيد على المستوى الجزيئي والقدرة على تحضير مساحيق نانوية ولكنها تحتاج إلى عمليات متعدّدة [32].

المراجع

- [1]– M. Jarcho, J.F. Kay, K.I. Gumar, R.H. Doremus, H.P. Drobeck, Tissue, cellular and subcellular events at a bone ceramic hydroxyapatite interface. J Biosci Bioeng. 1, pp. 79–92,(1977).
- [2]– M. Merzougui, F.Z. Mezahi, A. Dakhouche, D. Kherifi, F. Sahnoune, Improvement of the reactivity of triethyl phosphate and structural behavior of hydroxyapatite versus the synthesis conditions by sol–gel route, Chem Pap. 76 (2) (2021) 1045–1061.
- [3]– L.L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, J Am Ceram Soc. 74 (1991) 1487–1510.
- [4]– J. C. Elliot, P.E.M, and R. A. Young, Science, Monoclinic Hydroxyapatite, 180 (1973) 1055–1057,.
- [5]– S.Ramesh, C.Y.T. S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan. Tech., Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics, J. Mater. Process 206 (2008) 221–230.
- [6]– G. Montel, G.B. J.–C. Trombe, J–Claude Heughebaert, C. Rey, Pure & Appl. Chem, 52 (1980) 973–987.
- [7]– G. MONTEL, Sur les structures de quelques apatites d'intérêt biologique et leurs imperfections, Bull Soc fr Minéral Cristal. 94 (1971) 300–313 .
- [8]– M. Gérard, G. Bonel, J.C. Trombe, J.C. Heughebaert, C. Rey, Progres dans le Domaine de la Chimie des Composes Phosphores Solides a Structure

D'apatite. Application a la Biologie et au Traitement des Mineral, Pure Appl Chem. 52 (1980) 973–987.

[9]– F.N. Oktar, Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite, Ceramics International 33 (2007) 1309–1314.

[10]– Y.H.C. Liu, , W. Shen, J. Cui, Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11, Biomaterials 22 (2001) 301–306.

[11]– W. L. Suchanek, R.E. Riman, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders, Adv Sci Technol. 45 (2006) 184–193 .

[12]– S. Pramanik, A.K. Agarwal, K.N. Rai, A. Garg, Development of high strength hydroxyapatite by solid–state–sintering process, Ceram Int. 33 (2007) 419–426.

[13]– S.H. Rhee, Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment, Biomaterials. 23 (2002) 1147–1152.

[14]– D .D . Kuhn, S.A.S., G.D. Boardman, M.W. Angier, L. Marsh, G.J. Flick, Chronic toxicity of nitrate to Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*: Impacts on survival, growth, antennae length, and pathology, Aquaculture, 309 (1– 4) (2010) 109–114.

[15]– H.F. Hildebrand, I.F.A. Lefevre, C. Veron, Biological and hepatotoxic effects of palladium. An over view on experimental investigations and personal studies, The International Journal of Risk and Safety in Medecine, 8 (1996) 149–167.

- [16]– C. Sar, B.M., B. Pen, K. Takaura, R. Morikawa, A. Tsujimoto, N. Isogai, Y. and I.S. Asakura, Y. Toride, J. Takahashi, Effect of wild type Escherichia coli W3110 or Escherichia coli nir–Ptac on methane emission and nitrate toxicity in nitrate–treated sheep, International Congress Series 1293 (2006) 193–196.
- [17]– O. Prokopiev, I.S. Materials Science and Engineering A, Dependence of the mechanical properties of sintered hydroxyapatite on the sintering temperature, 431 (2006) 218–227.
- [18]– S.Ramesh, C.Y.T. S.B. Bhaduri, W.D. Teng, I. Sopyan. Tech., Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics, J. Mater. Process 206 (2008) 221–230.
- [19]– A. Balamurugan, G. Balossier, D. Laurent–Maquin, S.Pina, A.H.S. Rebelo, J. Faure, J.M.F. Ferreira, An in vitro biological and anti–bacterial study on a sol–gel derived, Dent. Mater. 24 (2008) 1343–1351.
- [20]– S. Lazic, J. K.–P. S. Zee, N. Miljevic, Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions, J. of Crystal Growth 165 (1996) 124–128.
- [21]– C. F. Koch, S. Johnson, D. Kumar , M .Jelinek, D. B., Chrisey, Doraiswamy, A. Mihailescu. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3) (2007) 484–494.

- [22]– W.A.M.Y Suchanek,. Processing and properties of hydroxyapatite–based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. J. Mater Res 13(1) (1998) 94–117.
- [23]– S. V. Dorozhkin, Bioceramics based on calcium orthophosphates (Review), Glas Ceram (English Transl Steklo i Keramika) 64 (2007) 442–447.
- [24]– M. AKAO, Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications, J Mater Sci Mater Med. 16 (1981) 809–812.
- [25]– M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, M. Oishi, S. Ogata, T. Miyazaki, M. Tanihara, Preparation of porous biphasic tricalcium phosphate and its in Vivo behavior, Key Eng Mater. 284–286 (2005) 281–284.
- [26]– A. A .Tunde, D. Benedicta, G. A. Owusuwaa, E. Opoku, Isotherms, kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies on the uptake of hexavalent chromium ions from aqueous solution using synthetic hydroxyapatite. Adv J Chem Sec B 2(4) (2010) 214–225.
- [27]– A. Ravaglioli, A. Krajewski, Bioceramics: Materials properties applications, New York, Chapman & Hall (1992).
- [28]– M. Sayer, A.D. Stratilatov, J. Reid, L. Calderin, M.J. Stott, X. Yin, M. MacKenzie, T.J.N. Smith, J.A. Hendry, S.D. Langstaff, Structure and composition of silicon–stabilized tricalcium phosphate, Biomaterials 24 (2003) 369–382.

- [29]– M. Yashima, A. Sakai, T. Kamiyama, A. Hoshikawa, Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction, *J Solid State Chem.* 175 (2003) 272–277.
- [30]– H.Elmsellem, , M. Elgadi, , M. Kolli, Synthèse du phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en [Beta]–TCP. *Nature & Technology*, 8 (2013) 2–6.
- [31] – X.Miao, , D. M. Tan, J. Li, Y. Xiao, R. Crawford, Mechanical and biological properties of hydroxyapatite/tricalcium phosphate scaffolds coated with poly (lactic-co-glycolic acid). *Acta Biomaterialia*, 4(3) (2008) 638–645.
- [32]– G. Daculsi , R. Legeros, Tricalcium phosphate/hydroxyapatite biphasic ceramics. In *Bioceramics and Their Clinical Applications*. Kokubo T, Ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing (2008) 395–423.

الفصل الثالث

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة

المستعملة

III. الفصل الثالث: الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

III. 1. المقدمة

تعتبر الهيدروكسي أباتيت النقية والمركبات الخزفية (HA-TCP) من بين المواد البديلة للعظام بسبب تشابهها الكيميائي والبيولوجي مع المواد المعدنية المكونة للعظام البشرية. يمكن تحضيرها بعدة طرق تجريبية منها: طريقة الترسيب وطريقة التفاعل صلب-صلب وطريقة سائل-هلام. حيث أن هذه الأخيرة لها عدّة مزايا نذكر منها الحصول على مواد نانومترية بأشكال مختلفة تكون نشطة حيويًا وذات خصائص ميكانيكية جيدة [1].

إنّ HA من بين الخزفيات النشطة حيويًا والتي لها القدرة على الارتباط بقوة بالعظام. إلا أنّها لا تتحلل بشكل كبير في البيئة الفسيولوجية ممّا يعيق عملية تحفيز نمو نسيج عظمي جديد وبالتالي ضعف إستقرارها الموضعي عند زرعها داخل جسم الإنسان [2]. بالعكس، β -TCP تتحلل بسرعة كبيرة إذ تتحلل أسرع 12.3 مرة من HA في وسط حمضي وأسرع 22.3 مرة من HA في الوسط الأساسي [3,4]. يعتبر هذا الانحلال السريع لفوسفات ثلاثي الكالسيوم من بين العيوب التي تمنع إستعمالها لترميم العظام بالإضافة إلى ضعف خصائصها الميكانيكية مقارنة بـ HA [5]. لذا إتجهت الأبحاث حاليًا إلى دراسة مركبات فوسفات الكالسيوم ثنائي الطور (BCP) وهي عبارة عن خليط من HA غير القابلة للانحلال و β -TCP القابلة للانحلال ممّا يعزز النشاط الحيوي لهذه المركبات (تكوين عظم جديد في موقع الزرع) مع ضمان الاستقرار الميكانيكي الذي يصعب تحقيقهما في المواد أحادية الطور. مؤخرًا أصبحت BCP ذات أهمية كبيرة وقد إتجهت الأبحاث إلى دراسة خصائصها [6].

لذا يهدف هذا العمل إلى تحضير مركبات فوسفات الكالسيوم BCP الثنائية المكونة من HA و β -TCP بطريقة المحاليل الغروية. تمّ إختيار شروط التحضير بالإعتماد على نتائج الأبحاث السابقة لتحضير HA النقية [7].

III. 2. المواد الأولية المستخدمة

إستعملنا في دراستنا هذه نترات الكالسيوم رباعي هيدرات $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و الفوسفات ثلاثي الإيثيل $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ كمصدر لأيونات الكالسيوم والفوسفور على التوالي. استخدمنا الماء المقطر كمذيب، وهذا بهدف تحضير المركبات (HA-TCP) بنسب مولية مختلفة لـ Ca/P. إستنادا لنتائج الأبحاث السابقة لتحضير HA النقية [7]، قمنا بتحضير المركبات (HA-TCP) وذلك بتغيير النسبة المولية Ca/P (Ca/P=1.3; Ca/P=1.5; Ca/P=1.67).

الجدول 1.III: خصائص المواد الأولية المستخدمة لتحضير المركبات (HA-TCP).

المواد المستخدمة	الصيغة الكيميائية	درجة النقاوة (%)	شركة إنتاجها
الفوسفات ثلاثي الإيثيل	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$	99.8	Aldrich
نترات الكالسيوم رباعي هيدرات	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98	Panreac

III. 3. طريقة تحضير HA و المركبات HA-TCP

قمنا بتحضير HA النقية و المركبات HA-TCP مع احترام النسب المولية لـ Ca و P الموافقة لـ Ca/p=1.3; Ca/p=1.5; Ca/p=1.67 باتباع الخطوات التالية:

III.1.3. شروط تحضير HA النقية

من أجل الحصول على الشروط المثالية لتحضير الهيدروكسي أباتيت ذات تبلور جيد مع الحفاظ على النسبة المولية الستوكيومترية $Ca/P = 1.67$ ، استخدمنا نترات الكالسيوم رباعي هيدرات والفوسفات ثلاثي الإيثيل كمصدر لأيونات الكالسيوم والفوسفور على التوالي، والماء المقطر كمذيب. قمنا باتباع الخطوات التالية لتحضير الهيدروكسي أباتيت:

- إذابة المواد الأولية بشكل منفصل حيث أذبنا 0.03 M من الفوسفات ثلاثي الإيثيل في 10 ml من المذيب المختار (الماء) باستعمال التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة من أجل الحصول على محلول شفاف. من ناحية أخرى، تمّ إذابة 0.05 M من رباعي هيدرات نترات الكالسيوم في 30 ml من المذيب المختار (الماء) باستعمال التحريك المغناطيسي لمدة 30 دقيقة.
- إضافة محلول نترات الكالسيوم قطرة بقطرة إلى محلول الفوسفور مع التحريك المغناطيسي. استمرار تحريك المزيج مدة 30 دقيقة أخرى بعد إضافة كل محلول نترات الكالسيوم.
- قياس pH وحجم المحلول المحضر عند نهاية التحريك المغناطيسي.
- تعتيق المحلول المحضر داخل حاوية أسطوانية مغلقة من Teflon® عند درجة حرارة 90°C لمدة 24 ساعة. اخترنا التعتيق داخل حاوية مغلقة حتى نمنع تبخر TEP.
- قياس pH وحجم المحلول بعد تعتيقه.
- وضع المحلول في بيشر من الزجاج عند درجة حرارة 90°C وتركه حتى يتكون الهلام.
- تجفيف الهلام عند درجة حرارة 90°C للحصول على مادة صلبة جافة بيضاء.
- كلسنة المادة المحضرة عند درجة حرارة 700°C لمدة ساعة واحدة بسرعة تسخين 5°C / min وأيضا درجات أخرى (1100 °C و 1200 °C و 1300°C) لمدة ساعتين بسرعة تسخين 5°C / min.
- أخيرا سحق المادة المحضرة يدويا من أجل إجراء التحاليل اللازمة.

III.2.3. شروط تحضير مركبات HA-TCP

بناء على الدراسة السابقة في الجزء الأول، قمنا بتحضير مركبات HA-TCP باتباع نفس الخطوات السابقة مع أخذ بعين الاعتبار النسب التالية:

- المركب الأول HA-TCP نسبته الستوكيومترية $Ca/P=1.3$ الموافقة لـ $0.0333 M$ من الفوسفور.

- المركب الثاني HA-TCP نسبته الستوكيومترية $Ca/P=1.5$ الموافقة لـ $0.0385 M$ من الفوسفور.

نسبة الكالسيوم هي نفسها المختارة لتحضير HA النقية ($0.05 M$).

III.4. الأجهزة المستعملة لتحليل المساحيق المحضرة

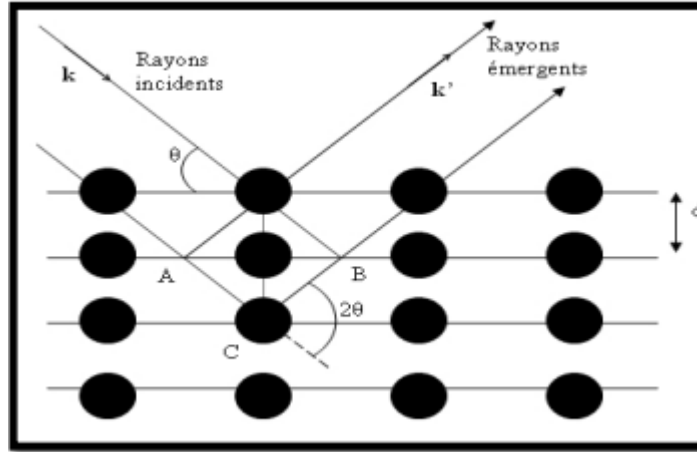
III.4.1. جهاز حيود الأشعة السينية

استعملنا جهاز الحيود السينية لمعرفة مختلف الأطوار البلورية المتشكلة اثناء المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة للمساحيق المحضرة. يعتمد مبدأ الجهاز بقذف العينة المراد دراستها بجزءة من الأشعة السينية لمهبط النحاس ($Cu K_{\alpha}$) أحادية اللون ذات طول موجي $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ التي تتعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

حيث:

- n : رتبة الانعراج.
- θ : زاوية انعراج الأشعة السينية على المستويات المنعرجة.
- λ : طول موجة الأشعة السينية.



الشكل III.1: انعكاس الأشعة السينية X من قبل عائلة من المستويات الشبكية متباعدة بمسافة d.

III.2.4. جهاز التحليل الحراري الكلي والمسح التفاضلي (DSC-TG)

لمعرفة مختلف التحولات من تحول وتشكل أطوار أثناء المعالجة الحرارية، استعملنا جهاز التحليل الحراري التفاضلي والكلي من نوع LABSYS evo DSC Setaram تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C وذلك لأجل معرفة التحولات الطورية ودراسة حركية وآليات التحولات للمادة المعالجة، حيث تعتمد تقنية التحليل الحراري الكلي على قياس كتلة النموذج باستمرار كلما ارتفعت درجة الحرارة، ليسجل الحاسوب الموصول بالجهاز التغير في الكتلة ليتم إخراجها في النهاية على شكل منحنى يمثل التغير في الكتلة كدالة لدرجة الحرارة، أما التحليل الحراري التفاضلي (DTA) فتقنيته تعمل على قياس الفرق في درجة الحرارة بين العينة ومادة المرجع، أين يسجل هذا الفرق كدالة لدرجة الحرارة.



الشكل III.2 : جهاز التحليل الحراري الكتلّي التفاضلي من نوع (LABSYSEVO).

III.3.4. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR-FT)

يقدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء معلومات حول طبيعة وبيئة الروابط الكيميائية المحلية الموجودة في المادة. بالإضافة إلى كونها اقتصادية، فهو طريقة تحليلية فعّالة لأنه بغض النظر عن الذرات والجزيئات ثنائية الذرة يحلل أيضا المركبات الكيميائية التي تحتوي على طيف اهتزازي معين.

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء طريقة تكميلية لحیود الأشعة السينية للمواد ضعيفة التبلور ويعتمد مبدأه على تداخل الإشعاعات من Michelson الشكل وتهتز الذرات والأيونات والإلكترونات حول موقع توازنها، بغض النظر عن ترتيبها، وتصبح مؤشرات التذبذب الحقيقية ذات ترددات متغيرة حسب طبيعة أنواع الروابط. يحدث امتصاص للطاقة الكهرومغناطيسية عندما تكون المذبذبات المشعة المثارة ذات تردد مساوي لأحد الترددات الطبيعية للنظام .

- إنعكاس كلي الموهن (ATR)

يتعرض الشعاع البصري في جهاز ATR (Attenuated Total Reflection : ATR)، لعدّة انعكاسات على السطح الفاصل بين العينة وبلورة متوازية الأضلاع (25x10x2 mm). تكون هذه البلورة شفافة في الأشعة تحت الحمراء ولكنها ذات معامل انكسار n_2 عالي مثل: ZnSe و TlBr و AgCl والماس... وفي معظم الحالات يكون أعلى من معامل الانكسار للعينة n_1 .

يتم انعكاس الأشعة تحت الحمراء الأولية ذات الشدّة I_0 كلياً عند عبور البلورة عند السطح الفاصل بين البلورة والعينة، ثم يتجه نحو الكاشف. في الواقع، تتعرض هذه الظاهرة للإضطراب لوجود موجة تسمى موجة متضائلة. تتسرب هذه الموجة على عمق بضعة ميكرومترات داخل العينة وقد يتم امتصاصها: حيث يتم امتصاص جزء من الطاقة ويتم تضعيف شدّة الضوء المنعكس.

يقيس هذا الجهاز شدّة الضوء المنعكس في الأشعة تحت الحمراء. يُطلق على نسبة الانعكاس

"الانعكاسية" وتُمثل بالرمز R.

$$R=I_R/I_0$$

(%) R: نسبة الإنعكاس.

تكمّن مزايا هذه التقنية في [8]:

- الحد الأدنى من تحضير العينات
- تنظيف سريع وسهل للملحق
- إمكانية دراسة العينات مباشرة في حالتها الطبيعية (بدون تحضير مسبق)
- تقنية عالية التكرار: التحليل الكمي

- خلايا ATR قادرة على العمل في درجات الحرارة أو على المنتجات المسببة للتآكل (الأحماض، بيروكسيدات...).

في هذه الدراسة، تم استخدام مطياف من نوع Agilent ATR (قسم الميكانيك - جامعة المسيلة).

III.4.4. المعالجة الحرارية للعينات (الفرن)

تمت المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة داخل فرن كهربائي يملك برنامج يسمح بالتحكم في درجات الحرارة والزمن وسرعة المعالجة. قمنا في دراستنا بمعالجة العينات عند درجات حرارة مختلفة (700°C و 1100 °C و 1200 °C و 1300°C) لمدة ساعة /ساعتين بسرعة تسخين 5°C/min.



الشكل III.3: فرن كهربائي من نوع ST-1800MX-III.

المراجع

- [1]- S.J. Kalita, H.A. Bhatt, Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization, Mater Sci Eng C. 27 (2007) 837–848.
- [2]- A. Bianco. I, Cacciotti. M, Lombardi and L ,Montanaro. “Si-substituted hydroxyapatite nanopowders: synthesis, thermal stability and sinterability”, Mater. Res. Bull., 44, pp.345–354 (2009).
- [3]- M. Stoia, M. Ionescu, O. Ștefănescu, R. Murgan, M.Ștefanescu, Preparation of β -Tricalcium Phosphate from Precursors Obtained by a Wet Precipitation Method, Chem. Bull 53(67) (2008) 1–2.
- [4]- E.C. Victoria, F.D. Gnanam, Synthesis and characterisation of biphasic calcium phosphate, Trends Biomater. Artif. Organs 16 (2002) 12–14.
- [5]- I.Manjubala, T.P Sastry, R.V.S. Kumar, Bone In-growth Induced by Biphasic Calcium Phosphate Ceramic in Femoral Defect of Dogs. Journal of Biomaterials Applications 19(4) (2005) 341–60.
- [6]- H. Kim, R.P. Camata, Y.K. Vohra, W.R. Lacefield, Control of phase composition in hydroxyapatite/tetracalcium phosphate biphasic thin coatings for biomedical implants, J.Mater. Sci.: Mater. Med. 16 (2005) 961–966.
- [7]- M. Merzougui, F.Z. Mezahi, A. Dakhouche, D. Kherifi, F. Sahnoune, Improvement of the reactivity of triethyl phosphate and structural behavior of

hydroxyapatite versus the synthesis conditions by sol–gel route, Chem Pap. 76

(2) (2022) 1045–1061.

[8]–A. A. Ismail, F. R. van de Voort, J. Sedman, Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications. In Techniques and instrumentation in analytical chemistry 18 (1997) 93–139.

الفصل الرابع

النتائج التجريبية ومناقشتها

الفصل الرابع: النتائج التجريبية ومناقشتها

1.IV. مقدمة

إنّ الهدف من هذه الدراسة هو تحضير مركبات الهيدروكسي أباتيت - الفوسفات ثلاثي الكالسيوم باستعمال طريقة المحاليل الغروية. للحصول على هذه المركبات استعملنا نسب مختلفة من Ca/P. طريقة التحضير مفصلة في الفصل الثالث.

خلال هذه التجربة استعملنا عدّة تقنيات وأجهزة لدراسة التغيرات البنيويّة مع درجة الحرارة وهي:

- جهاز حيود الأشعة السينيّة.
- جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR-FT).
- جهاز التحليل الحراري الكتلّي والمسح التفاضلي (DSC-TG).

2.IV. دراسة التحلل المائي للمحاليل المحضرة

قمنا في هذا العمل بتثبيت درجة حرارة تعتيق المحاليل المحضرة عند 90°C لمدة 24 h مع اختيار الماء المقطر كمذيب. تمّ قياس pH المحلول عند الانتهاء من تحضير المحاليل مباشرة أي عند إيقاف الخلط المغناطيسي وبعد تعتيق المحلول مدة 24 h. يُوضح الجدول 1.IV النتائج المحصل عليها. الجدول 1.IV: قيم pH بدلالة النسبة Ca/P.

النسبة المولية Ca/P	pH عند إيقاف الخلط	pH بعد 24 h
1,67	4,93	0,56
1,5	4,72	0,42
1,3	4,12	0,52

يبين الجدول (1.IV) انخفاض قيم الـ pH بعد 24 h من التعتيق بسبب التحلل المائي لـ TEP

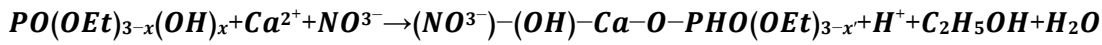
بمرور الزمن لجميع العينات المحضرة بنسب مختلفة لـ Ca/P .

يتحلل TEP في الماء فينتج موادا تشكل مركبا مع أيونات الكالسيوم المذابة في المحلول أثناء التعتيق:

يتفاعل الفوسفور المتحلل في الماء مع أيونات الكالسيوم الموجودة بالماء لتكوين جزيئات ذات روابط

$Ca-O-P$. تتم عملية التكتيف لجزيئات TEP المتحللة في الماء بالشكل التالي:

(المعادلة 1.IV)



تسببت زيادة البروتونات في الماء إلى انخفاض pH المحاليل بعد زمن التعتيق. أثناء عملية تكوّن

الهلام، يتبخر المذيب وتحدث عملية البلمرة أين يتمّ تجمع الوحدات الناتجة عن التحلل المائي لـ TEP

فتزداد روابط $Ca-O-P$.

3.IV. الدراسة البنيوية للمواد المحضرة عند 700 °C

1.3.IV. التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD

يبين الشكل (1.IV) مخططات الإنعراج XR للمواد المحضرة بعد معالجتها عند 700°C لمدة 1 h

بسرعة تسخين 5°C/min. لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور HA البلوري

(PDF#00-009-0432) كطور أساسي بالنسبة لجميع النسب المولية لـ $Ca/P=1,3$ و $Ca/P=1,5$

و $Ca/P=1,67$. لاحظنا أيضا ظهور خطوط انعراج أكسيد الكالسيوم CaO

(PDF#01-077-2376) بالنسبة لجميع النسب عند المواضع الثلاث $2\theta=32,34^\circ$ و $2\theta=54^\circ$ و

$2\theta=37,48^\circ$. بالإضافة إلى ذلك، لاحظنا بالنسبة للعينات ذات النسبة لـ $Ca/P=1,5$ و $Ca/P=1,3$

نقصان شدة خطوط إنعراج الهيدروكسي أباتيت وظهور خطوط انعراج طور فوسفات ثلاثي الكالسيوم

(α -CPP : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) وبيروفوسفات الكالسيوم (PDF # 09-0169) (β -TCP : $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$)

(PDF # 01-073-0440) كطورين ثانويين.

2.3.IV. التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR

يبين الجدول (2.IV) قيم أشرطة الإمتصاص لمجموعات الفوسفات (PO_4^{3-}) والهيدروكسيل

(OH^-) والكربونات (CO_3^{2-}) الخاصة بالأطوار المتشكلة خلال المعالجات الحرارية للمواد المحضرة

[4-1]:

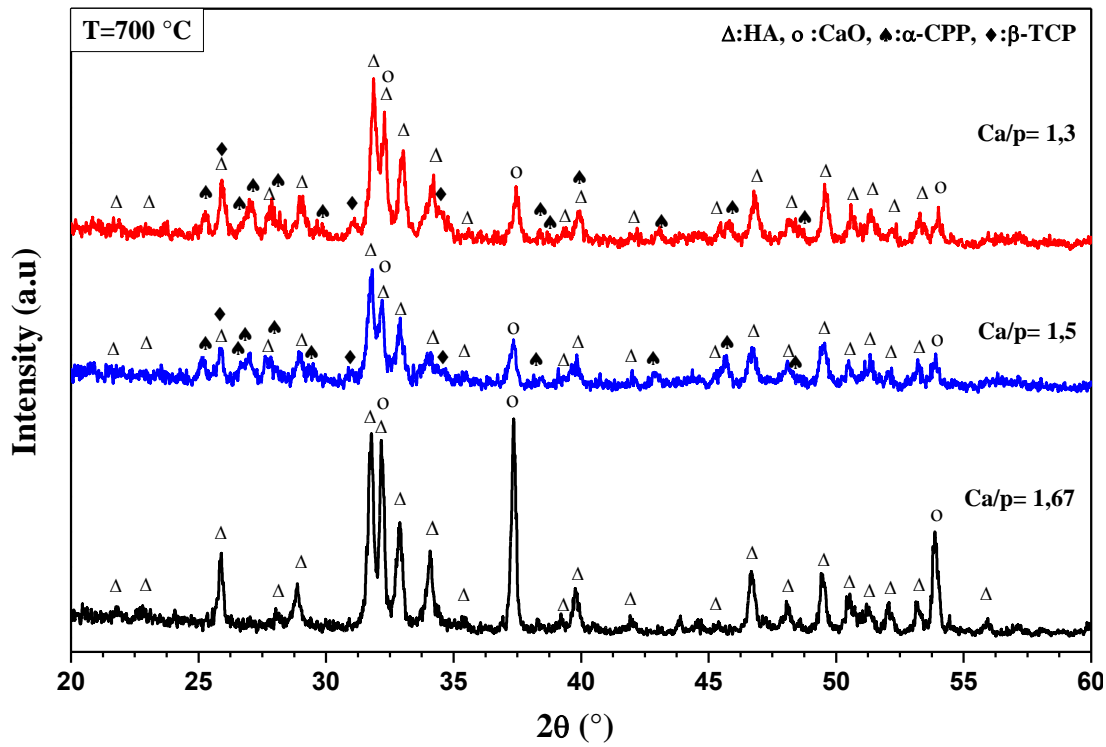
الجدول 2.IV: قيم أشرطة الإمتصاص لمختلف الأطوار المتشكلة.

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	PO_4^{3-} (α -TCP)	PO_4^{3-} (β -TCP)	PO_4^{3-} (HA)	CO_3^{2-} (HA)	OH^- (HA)	OH^- CaOH ₂
1205	555	990	1087,7	1457	3569	3642
1155	594	970	1037	1417	630	
1160	981	960	1022	874		
1041	990	940	962			
980		558	600			
752		490	571			
570						
553						
533						
500						
490						

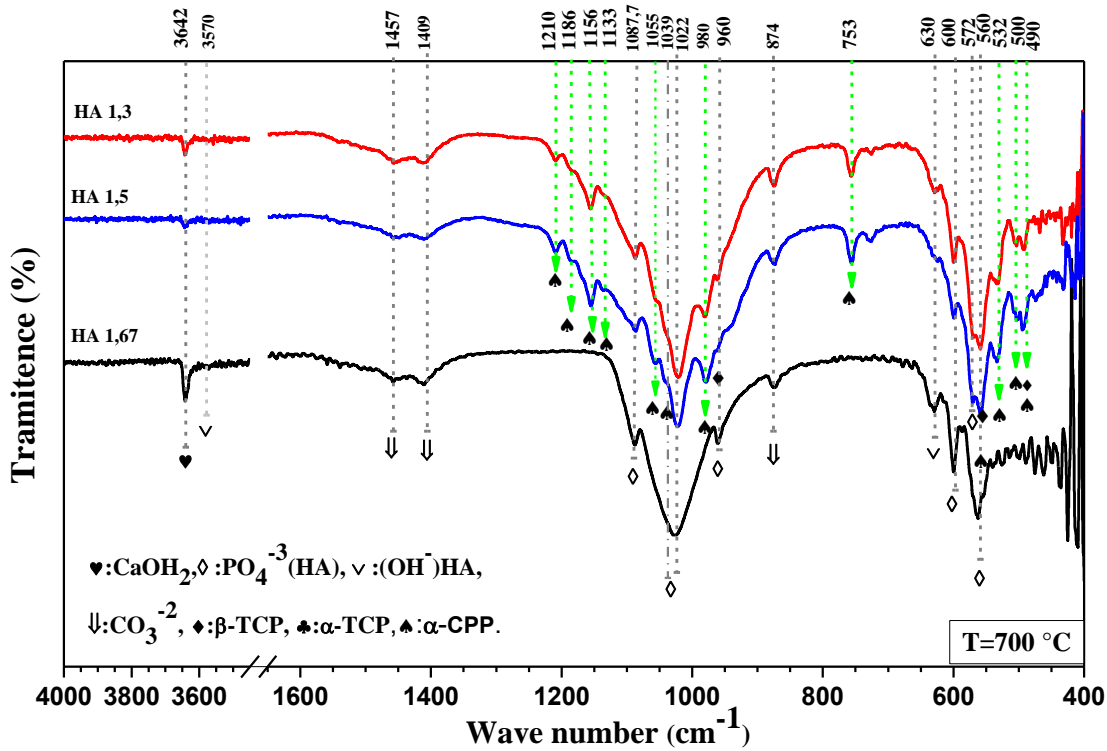
إستنادا على ذلك قمنا بتحليل نتائج (FTIR) للعينات المحضرة والمعالجة حرارياً.

يمثل الشكل (2.IV) نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمواد المحضرة بعد معالجتها عند

700°C لمدة 1 h بسرعة تسخين 5°C/min. لاحظنا وجود اشرطة الامتصاص المميزة لـ HA لجميع



الشكل (1.IV): مخططات XRD للمساحيق المحضرة و المعالجة عند 700 °C.

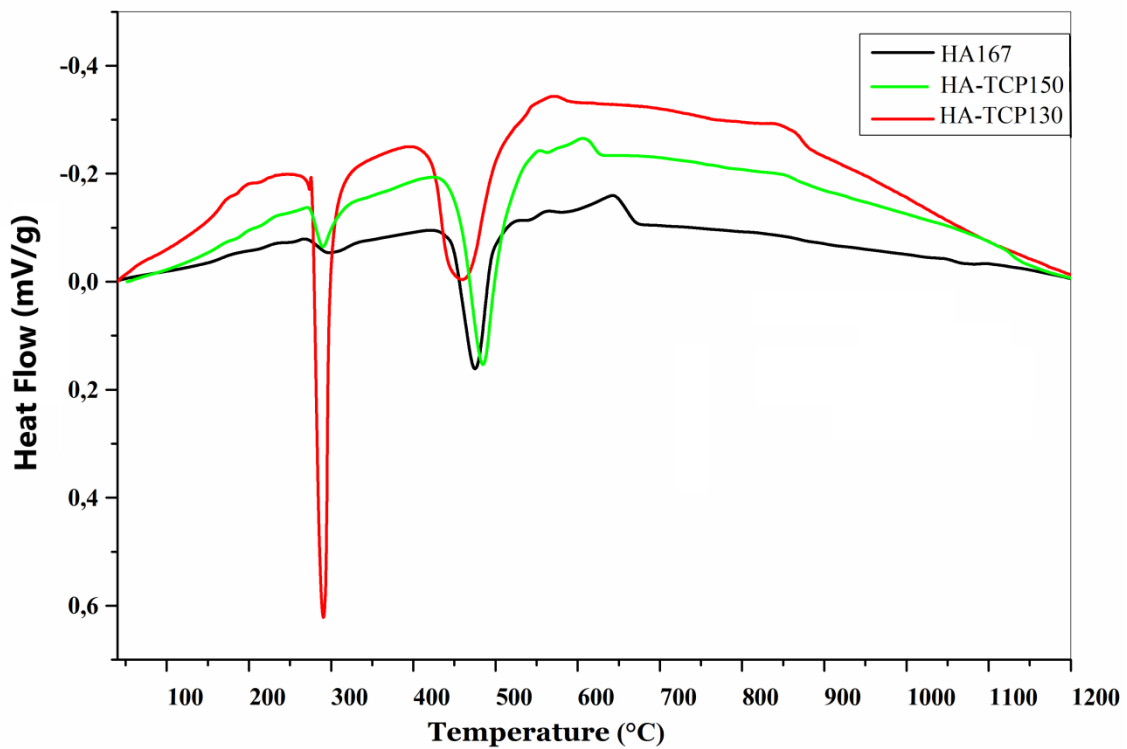
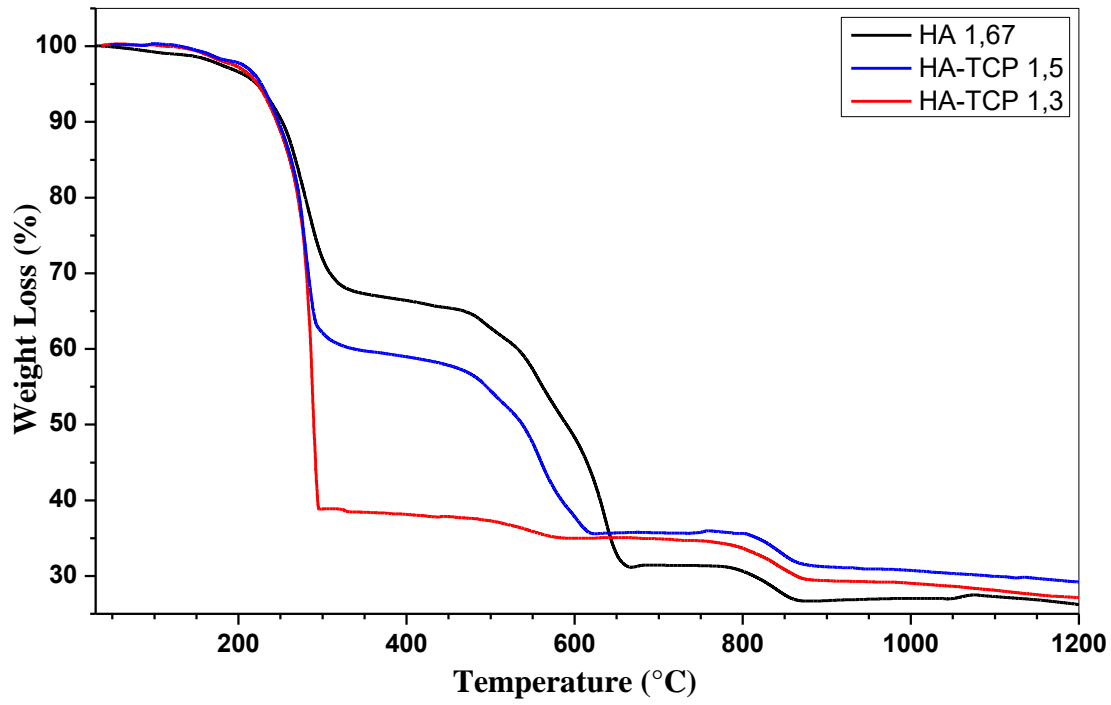


الشكل (2.IV): أطياف FTIR للمساحيق المحضرة المعالجة عند 700 °C.

النسب Ca/P. يثبت ذلك وجود مجموعات الفوسفات (PO_4^{3-}) عند $1087,7\text{ cm}^{-1}$ و 1039 cm^{-1} و 1022 cm^{-1} و 960 cm^{-1} و 600 cm^{-1} و 563 cm^{-1} (هذه الذروة تتزاح إلى $567,5\text{ cm}^{-1}$ في العينات ذات النسبة $Ca/P= 1,5$ و $Ca/P= 1,3$). إضافة إلى ذلك، لاحظنا ظهور أشربة الإمتصاص لمجموعات الهيدروكسيل (OH^-) عند 3570 cm^{-1} و 630 cm^{-1} . كما لاحظنا ظهور أشربة الإمتصاص لـ CO_3^{2-} عند 1457 cm^{-1} و $1409,5\text{ cm}^{-1}$ و 874 cm^{-1} . كذلك لاحظنا ظهور ذروة ضيقة عند 3642 cm^{-1} التي تخص الرابطة O-H في $Ca(OH)_2$. لم نلاحظ هذا الطور بواسطة تحليل XRD لأن خطوط إنعراجها هي نفس خطوط إنعراج الهيدروكسي أباتيت. أيضا لاحظنا عند النسبتين $Ca/P= 1,5$ و $Ca/P= 1,3$ ظهور خطوط إنعراج بيروفوسفات الكالسيوم $Ca_2P_2O_7$ عند 1210 cm^{-1} و 1186 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} و 1133 cm^{-1} و 1155 cm^{-1} و 980 cm^{-1} و 753 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 532 cm^{-1} و 500 cm^{-1} و 490 cm^{-1} . إضافة إلى ذلك لاحظنا ظهور خطوط انعراج فوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\beta\text{-TCP} : Ca_3P_2O_8$) عند 960 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 490 cm^{-1} .

4.IV. نتائج التحليل الحراري TG-DSC

يوضح الشكل (3.IV) نتائج التحليل الحراري للمساحيق المحضرة لمختلف النسب Ca/P. حسب الدراسة التي أجريت سابقا [5]، فإن درجة حرارة تفكك نترات الكالسيوم ودرجة تبلور أطوار فوسفات الكالسيوم ك HA و $\beta\text{-TCP}$ تتغير مع تغير زمن ودرجة حرارة تعتيق المحلول المحضّر وأيضا بطبيعة المحلول (ماء و/أو إيثانول). علما أنه خلال عملية التحلل المائي ينتج الماء والإيثانول الذي قد يرتبط بأيونات الكالسيوم ليشكل $Ca(OR)_y(NO_3)_{2-y}$ حيث يتم استبدال بعض مجموعات النترات بمجموعات الألكيل [6]. بيّنت نتائج الدراسة السابقة أنّ درجة تفكك نترات الكالسيوم إنخفضت من $644\text{ }^\circ\text{C}$ إلى $266\text{ }^\circ\text{C}$ عند إرتفاع درجة حرارة تعتيق المحلول من



الشكل (3.IV) : منحنيات TG-DSC للمساحيق المحضرة لمُختلف النُسب Ca/P.

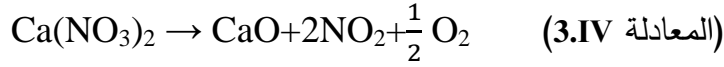
70 °C إلى 90 °C. نشير أنه في دراستنا الحالية إستعملنا الماء كمذيب وبحجم (40 ml) وهو أكبر من الحجم المستعمل سابقا (30 ml). إن هذا الإختلاف أدى إلى إختلاف النتائج المحصل عليها في الدراستين.

إذن بالإعتماد على النتائج المحصل عليها سابقا [5]، فإنه يمكن تفسير نتائج التحليل الحراري كالآتي:

- المرحلة الأولى 30 °C-170 °C: نلاحظ فقدان ضعيف في الوزن وهو يعود أساسا لخروج مواد متطايرة ناتجة عن التحلل المائي لـ TEP، مثل الإيثانول والماء الممتز الذي لا يزال في الهلام الجاف.

- المرحلة الثانية 170 °C- 330 °C: يكون فقدان الوزن ملحوظاً، وهو يتوافق مع خروج الماء المرتبط بالنترات و المبرر بظهور ذروة ماصة للحرارة عند 300 °C بالنسبة للعيينة Ca /P= 1.67 و 290°C لبقية العينات. فقط نلاحظ إختلاف في شدة الذروة الماصة للحرارة للعيينة Ca /P= 1.3 عن بقية العينات، تقريبا نلاحظ تناقص في الكتلة ما يقارب % 60. نظن أن في هذه العينة تم أيضا تفكك النترات المرتبطة بالجذور الكحولية الموجودة في المادة المحضرة وهو ما يوافق الدراسة السابقة [5]، أين لاحظنا في كلتا الحالتين تكون β -TCP بنسبة كبيرة. أيضا فإن هذه العينة (Ca /P= 1.3) تحتوي على نسبة أكبر من P وبالتالي نسبة أكبر من الجذور الكحولية.

- المرحلة الثالثة 330 °C - 670 °C : يكون فقدان الوزن كبيرا بالنسبة للعينتين Ca /P= 1.67 و Ca /P= 1.5، يعود ذلك إلى تفكك نترات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد النيتروجين والأكسجين [8,7]. تُؤكد مخططات XRD للهلام المعالج عند 700 °C اختفاء القمم المميزة لنترات الكالسيوم، ووجود قمم CaO فقط. لاحظنا ذروة ماصة للحرارة في المجال 400 °C و 530 °C أين يحدث تفكك نترات الكالسيوم وفقاً للتفاعلات التالية [8]:



- المرحلة الرابعة $670^\circ\text{C} - 870^\circ\text{C}$: نلاحظ فقد في الكتلة ضعيف يقدر بـ 5 %، يعود هذا النقصان في الكتلة إلى فقد الهيدروكسي أباتيت للكربونات الموجودة في بنيته. تؤكد نتائج FTIR إختفاء مجموعة الكربونات (التي كانت موجودة في العينات المعالجة عند 700°C) في العينات المعالجة عند 1000°C .

- بعد 870°C لم نلاحظ نقص في الكتلة.

لم نحدد درجة حرارة تبلور الأطوار لأننا نحتاج إلى دراسة تفصيلية لتكون الأطوار مع درجة الحرارة حتى لا نخلط بين كل ذروة ناشرة للحرارة والموافقة لطور معين.

5.IV. دراسة التغيرات البنيوية مع درجة الحرارة

1.5.IV. النسبة المولية $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$

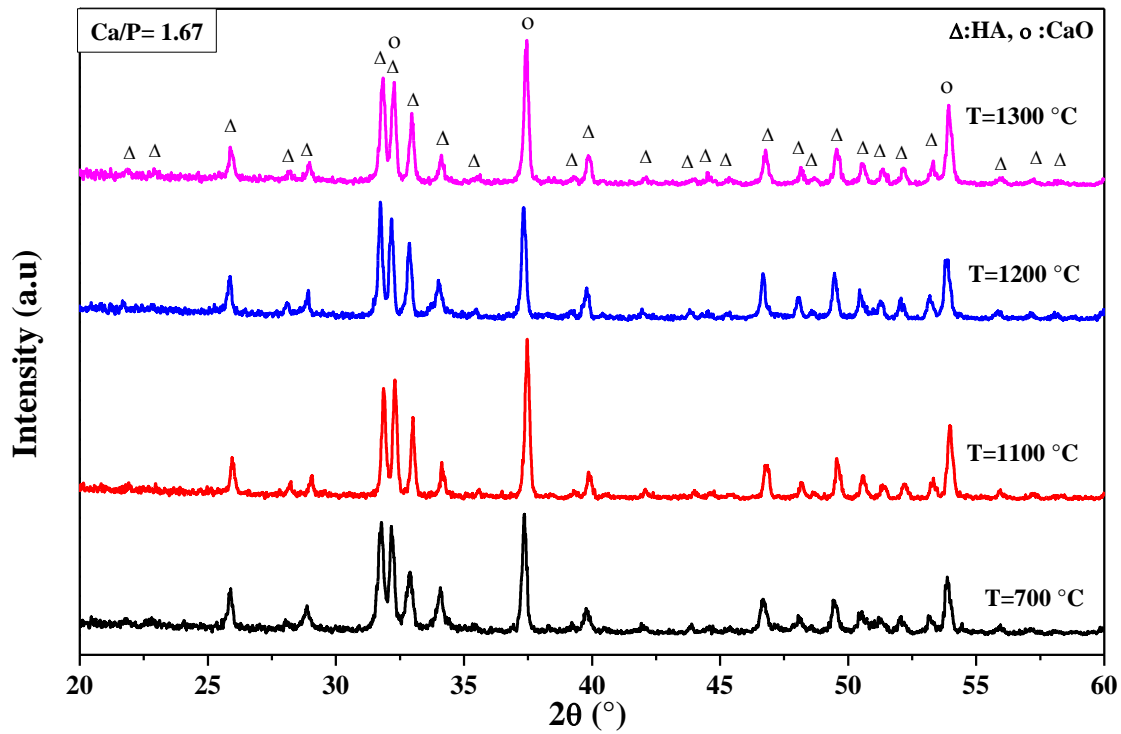
1.1.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD

يبين الشكل (4.IV) مخططات الإنعراج XR للعينة ذات النسبة المولية $\text{Ca} / \text{P} = 1.67$ بعد معالجتها عند درجات حرارة مختلفة 700°C لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و 1100°C و 1200°C و 1300°C لمدة 2 h بسرعة تسخين $5^\circ\text{C}/\text{min}$. لم نلاحظ ظهور أي طور جديد مع إرتفاع درجة الحرارة. لاحظنا وجود خطوط انعراج طور الهيدروكسي أباتيت البلوري (PDF # 00-009-0432) كطور أساسي في جميع مخططات XRD لمختلف درجات حرارة المعالجة. لاحظنا أيضا ظهور خطوط انعراج أكسيد الكالسيوم CaO (PDF # 01-077-2376) بالنسبة لجميع درجات

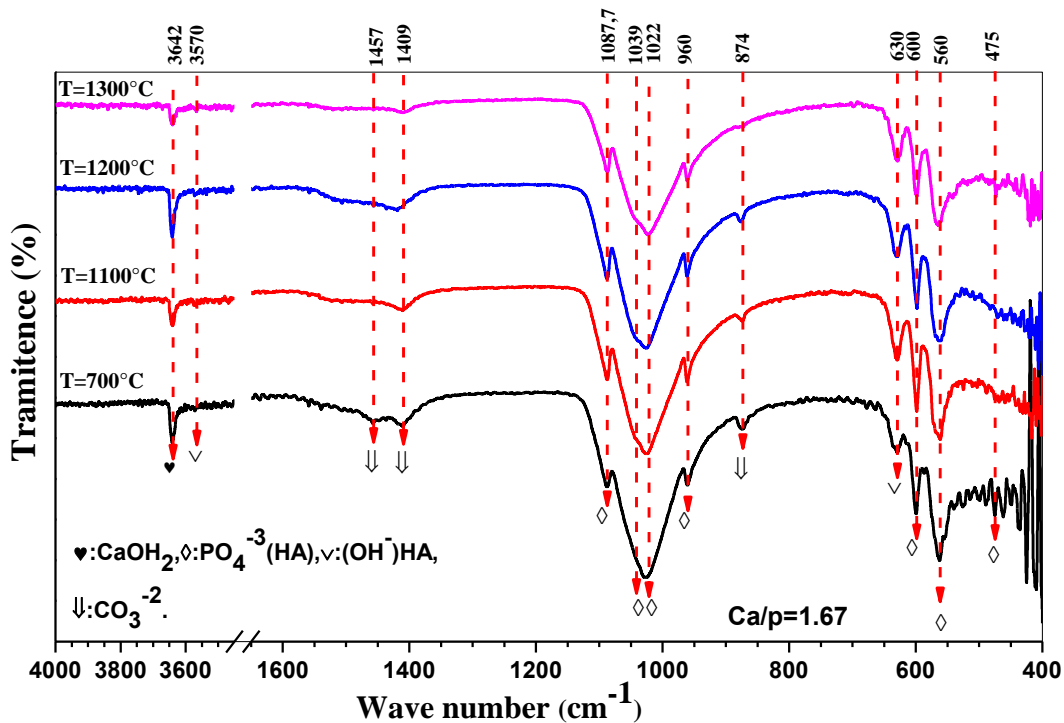
حرارة المعالجة، أدى تداخل قمة CaO و HA عند $2\theta = 32,1^\circ$ إلى تزايد عرض الخط وشدته. إستنادا إلى ذلك، نستنتج أنّ HA بقيت مستقرة مع درجة الحرارة إذ لم تظهر الاطوار الثانوية كفسفات ثلاثي الكالسيوم و فوسفات رباعي الكالسيوم.

2.1.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR

يمثل الشكل (5.IV) نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة ذات النسبة المولية $Ca/P = 1.67$ و المعالجة عند درجات الحرارة مختلفة $700^\circ C$ لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^\circ C/min$ و $1100^\circ C$ و $1200^\circ C$ و $1300^\circ C$ لمدة 2 h بسرعة تسخين $5^\circ C/min$. لاحظنا وجود اشربة الامتصاص المميزة لـ HA عند جميع درجات حرارة المعالجة. يثبت ذلك وجود مجموعات الفوسفات (PO_4^{3-}) عند $1087,7\text{ cm}^{-1}$ و 1039 cm^{-1} و 1022 cm^{-1} و 960 cm^{-1} و 600 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 475 cm^{-1} . كما لاحظنا ظهور اشربة الامتصاص لمجموعات الهيدروكسيل (OH^-) عند 3570 cm^{-1} و 630 cm^{-1} . أيضا لاحظنا ظهور اشربة الامتصاص لـ CO_3^{2-} عند 1457 cm^{-1} و 1409 cm^{-1} و 874 cm^{-1} . كذلك لاحظنا ظهور ذروة ضيقة عند 3642 cm^{-1} التي تخص الرابطة O-H في $Ca(OH)_2$. هذا يؤكد نتائج XRD بأنّ HA بقيت مستقرة و لم تتفكك إلى أطوار ثانوية.



الشكل (4.IV) : مخططات XRD للعينة ذات النسبة المولية $Ca/P = 1.67$ بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (5.IV) : أطياف FTIR للعينة ذات النسبة المولية $Ca/P = 1.67$ بدلالة درجة الحرارة.

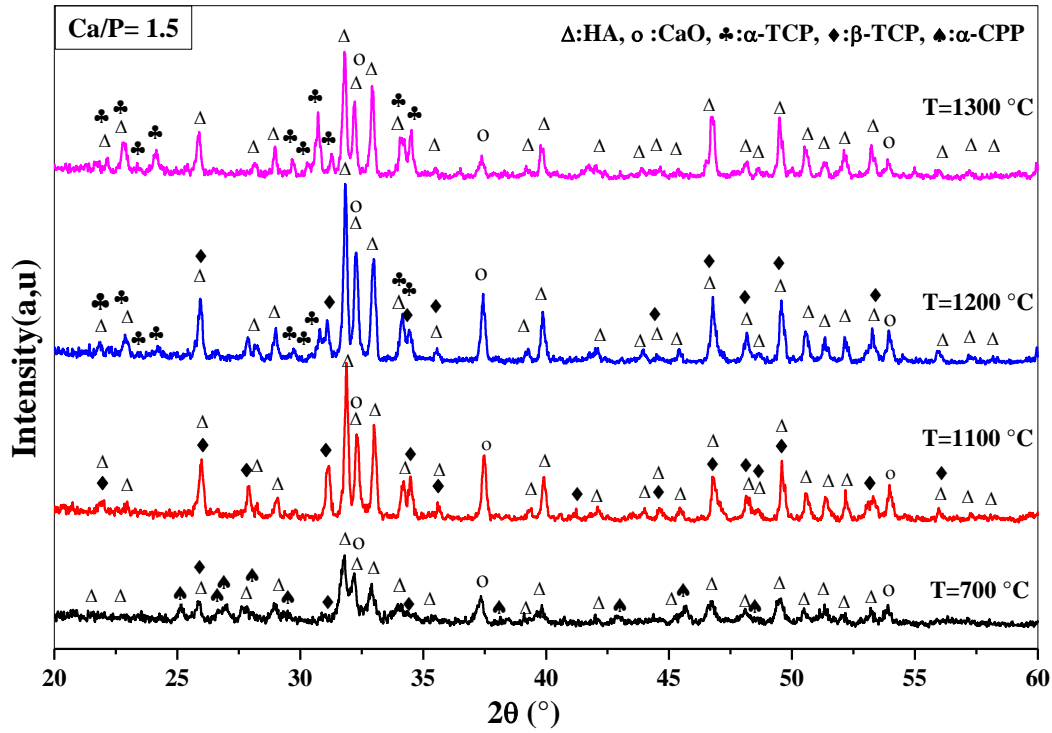
2.5.IV. النسبة المولية $Ca/P=1,5$

1.2.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD

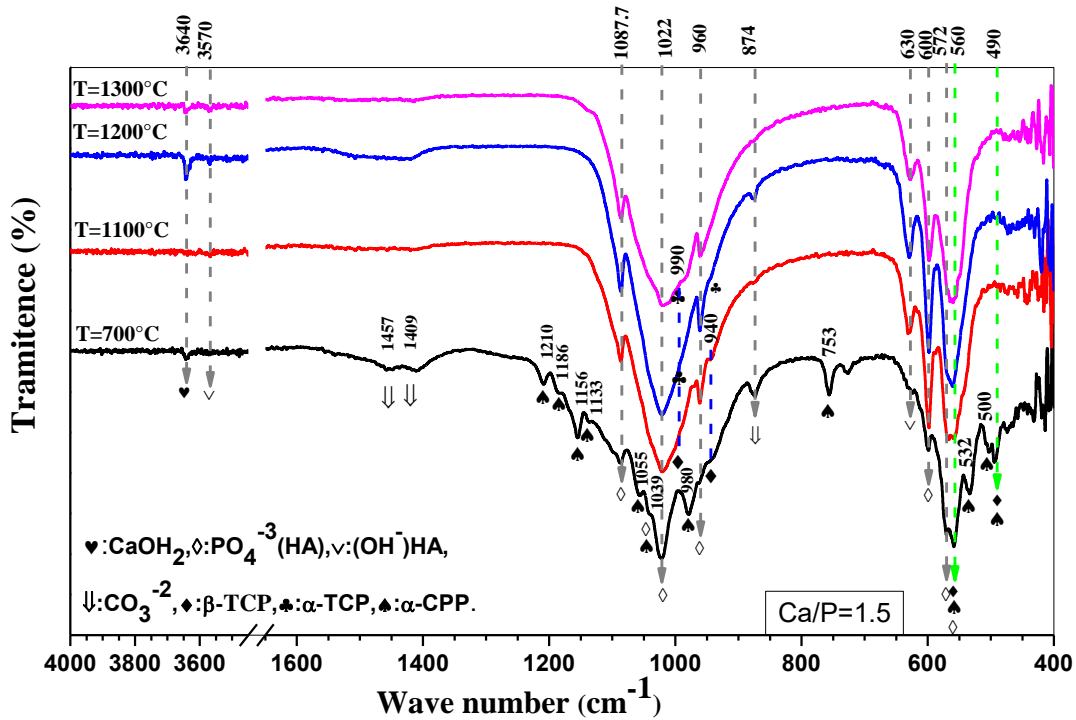
يبين الشكل (6.IV) مخططات الإنعراج XR للعينة ذات النسبة $Ca/P=1,5$ و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة $700^{\circ}C$ لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$ و $1100^{\circ}C$ و $1200^{\circ}C$ و $1300^{\circ}C$ لمدة 2 h بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$. لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور الهيدروكسي أباتيت البلوري (PDF # 00-009-0432) كطور أساسي بالنسبة لجميع درجات حرارة المعالجة حيث تزداد شدته مع زيادة درجة الحرارة ماعدا عند $1300^{\circ}C$. لاحظنا أيضا ظهور خطوط انعراج أكسيد الكالسيوم CaO (PDF # 01-077-2376) بالنسبة لجميع النسب عند المواضع الثلاث $2\theta=32, 34^{\circ}$ و $2\theta=54^{\circ}$ و $2\theta=37, 48^{\circ}$. كما لاحظنا ظهور خطوط انعراج بيروفوسفات الكالسيوم $(\alpha-CPP : Ca_2P_2O_7)$ (PDF # 01-073-0440) عند $700^{\circ}C$ واختفائها بعد ذلك. كذلك لاحظنا ظهور خطوط انعراج فوسفات ثلاثي الكالسيوم $(\beta-TCP : Ca_3P_2O_8)$ (PDF # 09-0169) عند $700^{\circ}C$ و زيادة شدتها عند $1100^{\circ}C$ ، ثم تعود بالنقصان عند $1200^{\circ}C$ و تختفي تماما عند $1300^{\circ}C$. من جهة أخرى، لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور فوسفات ثلاثي الكالسيوم $(\alpha-TCP : Ca_3P_2O_8)$ (PDF # 09-0348) التي تظهر عند $1200^{\circ}C$ وتزداد شدتها عند $1300^{\circ}C$.

2.2.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR

يمثل الشكل (7.IV) نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة ذات النسبة $Ca/P=1,5$ و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة $700^{\circ}C$ لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^{\circ}C/min$ و



الشكل (6.IV) : مخططات XRD للعينة ذات النسبة Ca/P = 1,5 بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (7.IV) : أطياف FTIR للعينة ذات النسبة Ca/P = 1,5 بدلالة درجة الحرارة.

(1100°C و 1200°C و 1300°C) لمدة 2 h بسرعة تسخين 5°C/min. لاحظنا وجود اشربة الامتصاص المميزة للـ HA عند جميع درجات حرارة المعالجة. يثبت ذلك وجود مجموعات الفوسفات (PO_4^{3-}) عند $1087,7\text{ cm}^{-1}$ و 1039 cm^{-1} و 1022 cm^{-1} و 960 cm^{-1} و 600 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 572 cm^{-1} . كما لاحظنا ظهور اشربة الامتصاص لمجموعات الهيدروكسيل (OH^-) عند 3570 cm^{-1} و 630 cm^{-1} . أيضا لاحظنا تناقص شدة اشربة الامتصاص للـ CO_3^{2-} عند 1457 cm^{-1} و 1409 cm^{-1} و 874 cm^{-1} . كذلك لاحظنا تواجد ذروة ضيقة عند 3642 cm^{-1} التي تخص الرابطة O-H في $Ca(OH)_2$ في جميع الأطياف. لاحظنا إختفاء اشربة الامتصاص $P_2O_7^{4-}$ لمجموعات لبيروفوسفات الكالسيوم ($\alpha\text{-CPP: Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) التي ظهرت عند 700 °C في المواضع التالية 1210 cm^{-1} و 1186 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} و 1056 cm^{-1} و 980 cm^{-1} و 980 cm^{-1} و 753 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 532 cm^{-1} و 500 cm^{-1} و 490 cm^{-1} . إضافة إلى ذلك لاحظنا تزايد شدة اشربة الامتصاص لفوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\beta\text{-TCP: Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) عند 990 cm^{-1} و 960 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 490 cm^{-1} عند 1100 °C من ثم تعود بالنقصان عند 1200 °C و تختفي تماما عند 1300 °C. أيضا لاحظنا ظهور اشربة الامتصاص لطور فوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\alpha\text{-TCP: Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) عند 990 cm^{-1} و 555 cm^{-1} التي تظهر عند 1200 °C وتزداد شدتها عند 1300 °C. نلاحظ أنّ نتائج FTIR تتوافق تماما مع نتائج XRD.

3.5.IV. النسبة المولية $Ca/P = 1,3$

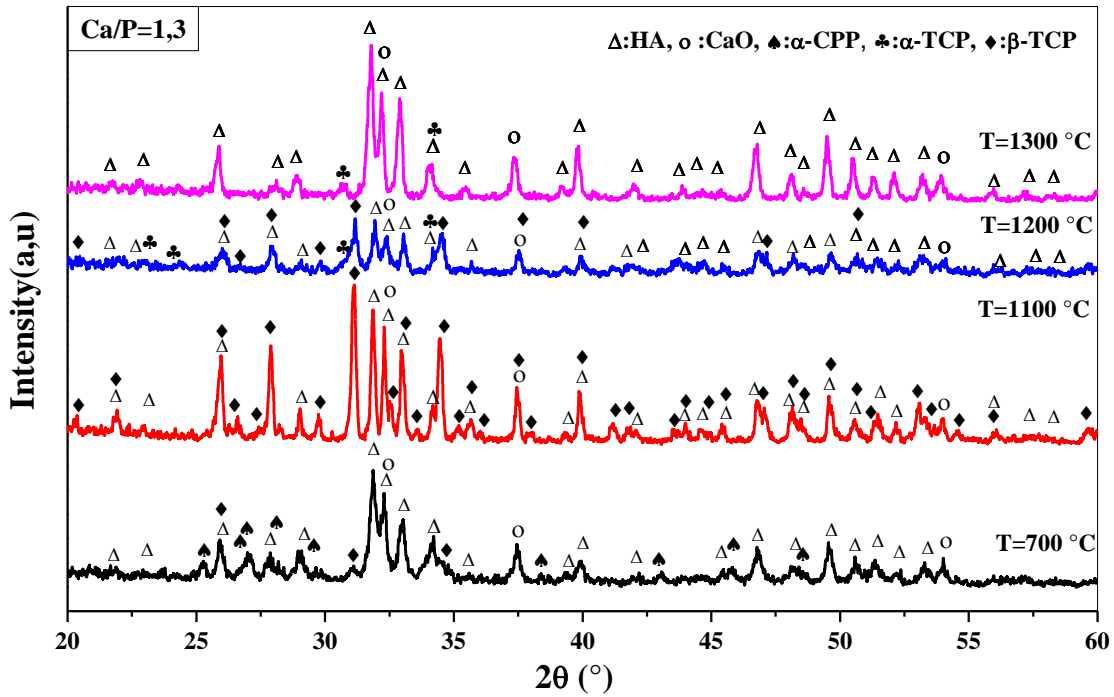
1.3.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة السينية XRD

يبين الشكل (8.IV) مخططات الإنعراج XR للعينة ذات النسبة $Ca/P = 1,3$ و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة 700°C لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و 1100°C و 1200°C و 1300°C لمدة 2 h بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور الهيدروكسي أباتيت البلوري (PDF # 00-009-0432) كطور أساسي بالنسبة لجميع درجات حرارة المعالجة حيث تزداد شدته مع زيادة درجة الحرارة ماعدا عند 1300°C . لاحظنا أيضا ظهور خطوط انعراج أكسيد الكالسيوم CaO (PDF # 01-077-2376) بالنسبة لجميع النسب عند المواضع الثلاث $2\theta = 32, 34^{\circ}$ و $2\theta = 54^{\circ}$ و $2\theta = 37, 48^{\circ}$. كما لاحظنا إختفاء خطوط انعراج بيروفوسفات الكالسيوم ($\alpha\text{-CPP} : \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (PDF # 01-073-0440) التي ظهرت عند 700°C . كذلك لاحظنا تزايد شدة خطوط انعراج ($\beta\text{-TCP} : \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) (PDF # 09-0169) عند 1100°C من ثم تعود بالنقصان عند 1200°C و تختفي تماما عند 1300°C . أيضا لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور فوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\alpha\text{-TCP} : \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) (PDF # 09-0348) التي تظهر عند 1200°C وتزداد شدتها عند 1300°C .

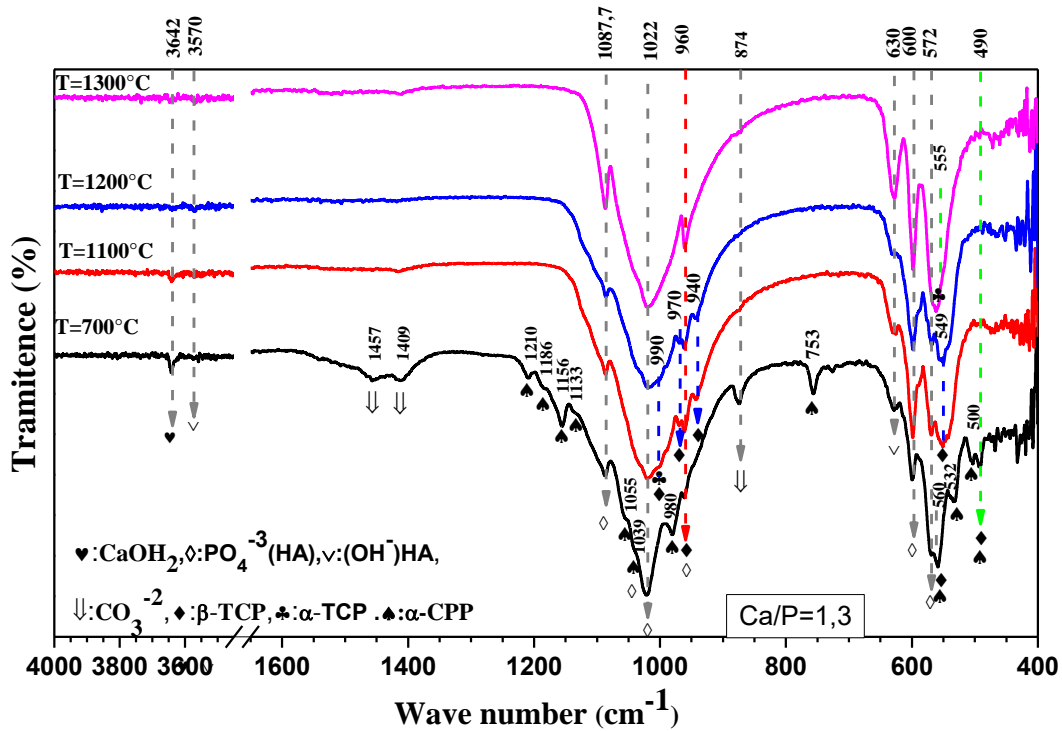
2.3.5.IV. التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء FTIR

يمثل الشكل (9.IV) نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة ذات النسبة $Ca/P = 1,3$ و المعالجة عند درجات حرارة مختلفة 700°C لمدة 1 h بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و 1100°C و المميزة لـ HA عند جميع درجات حرارة المعالجة. يثبت ذلك وجود مجموعات الفوسفات (PO_4^{3-}) التي تخص الرابطة O-H في $\text{Ca}(\text{OH})_2$. لاحظنا إختفاء أشرطة الامتصاص لبيروفوسفات

الكالسيوم (α -CPP : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) التي ظهرت عند 700°C في المواضع التالية 1210 cm^{-1} و 532 cm^{-1} و 1186 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} و 1056 cm^{-1} و 980 cm^{-1} و 753 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 500 cm^{-1} و 490 cm^{-1} . إضافة إلى ذلك لاحظنا شدة أشرطة الإمتصاص لفوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP : $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) عند 990 cm^{-1} و 960 cm^{-1} و 560 cm^{-1} و 490 cm^{-1} عند 1100°C من ثمّ تعود بالنقصان عند 1200°C و تختفي تماما عند 1300°C . أيضا لاحظنا ظهور خطوط انعراج طور فوسفات ثلاثي الكالسيوم (α -TCP : $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) عند 990 cm^{-1} و 555 cm^{-1} التي تظهر عند 1200°C وتزداد شدتها عند 1300°C .



الشكل (8.IV) : مخططات XRD للعينة ذات النسبة $Ca/P = 1,3$ بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (9.IV) : أطياف FTIR للعينة ذات النسبة $Ca/P = 1,3$ بدلالة درجة الحرارة.

6.IV. تحليل النتائج

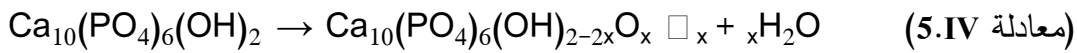
قمنا في هذا العمل بتحضير المركبات HA-TCP بطريقة المحاليل الغروية وذلك من خلال تغيير النسبة المولية Ca/P. إختارنا ثلاثة نسب وهي 1.67 الموافقة للنسبة الستوكيومترية للهيدروكسي أباتيت النقية، و1.5 الموافقة للنسبة الستوكيومترية للفوسفات ثلاثي الكالسيوم، والنسبة 1.3 الموافقة لمركبات فوسفات الكالسيوم. تم إستعمال الفوسفات ثلاثي الإيثيل (TEP) كمصدر للفوسفور ونترات الكالسيوم رباعي الهيدرات كمصدر للكالسيوم. تم إختيار شروط التحضير بالإعتماد على الدراسة السابقة [5] التي بيّنت أنّ عملية التحليل المائي والبلورة بإستعمال الماء كوسط مذيب بحجم 30 ml تتحسن مع الزمن و ارتفاع درجة الحرارة بشرط عدم تجاوز 90°C أين تبخر الماء و تشكّل فوسفات ثلاثي الكالسيوم كطور أساسي بدل الهيدروكسي أباتيت. غير أنّه من أجل درجة الحرارة هذه حصلنا

على قيمة Ca/P قريبة من النسبة الستوكيومترية لـ HA. على هذا الأساس، إختارنا في هذه الدراسة 90°C كدرجة تعتيق المحلول مع إستعمال الماء كوسط مذيب بحجم 40 ml و حاوية Teflon® محكمة الإقفال حتى نتجنب تبخر الماء خلال عملية التحلل المائي.

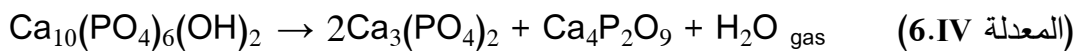
بيّنت النتائج الموافقة للنسبة Ca/P=1.67 تكوّن الهيدروكسي أباتيت المتبلورة كطور أساسي بالإضافة إلى طور CaO. إذا قارنا هذه النتيجة مع نتيجة الدراسة السابقة، نلاحظ أنّ نسبة CaO في هذه الدراسة أكبر منها مقارنة بالدراسة السابقة. ربما يعود ذلك إلى إختلاف حجم الوسط المذيب بين الدراستين إذ استعملنا في هذه الدراسة حجم 40 ml أكبر من الحجم المستعمل في الدراسة السابقة (30 ml). حسب الدراسات التي أجريت من قبل الباحثين حول عملية البلورة، فإنّه كلّما كان حجم المذيب كبير كلّما تباعدت الجزيئات النشطة عن بعضها البعض ممّا يؤدي إلى تأخير تكوّن الهلام [9]. ربما يعود تكوّن CaO بنسبة أكبر في هذه الدراسة إلى تأخر تكوّن الهلام إلى أكثر من 24 h

مقارنة بالدراسة السابقة مما أدى إلى تبخّر TEP بنسبة أكبر وبالتالي إنحراف النسبة Ca/P عن النسبة الستوكيومترية لـ HA و تشكل CaO بنسبة أكبر .

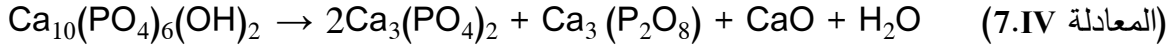
بالنسبة لباقي العينات، لاحظنا تكوّن فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP) و بيروفوسفات الكالسيوم (α -CTP) بنسبة ضعيفة عند 700°C . لقد لاحظ كل من U. Vijayalakshmi [10] و A. Sofwan F. Alqap [9] تكوّن بيروفوسفات الكالسيوم أثناء دراسة تحضير HA بتقنية المحاليل الغروية. هذا يعود إلى عدم إكمال التفاعل بين المواد الأولية المستعملة في التفاعل مما يؤدي أثناء المعالجة الحرارية إلى تكوّن بيروفوسفات الكالسيوم [11]. بالنسبة لتكوّن الطور β -TCP في هذه العينات فهذا يعود إلى تفكك HA. حسب الدراسات السابقة، يحدث هذا التفكك في درجات حرارة منخفضة بسبب الطبيعة غير الستوكيومترية لـ HA (تكون النسبة Ca/P) محصورة بين 1.667 و 1.5) أو وجود أطوار ثانوية أو شوائب و درجة الحرارة [12]. إذن يعود ظهور β -TCP في المساحيق التي حضرناها إلى انحراف النسبة Ca/P فيها عن النسبة الستوكيومترية. تتفكك HA إلى أطوار أخرى مع إرتفاع درجة الحرارة حيث يتم التفكك عبر مرحلتين ، وهما فقد مجموعة الهيدروكسيل والتفكك. يفقد HA جزيئات الهيدروكسيل و يتحول إلى أوكسي هيدروكسيباتيت (OHA) حسب التفاعل العكوس وفقاً للمعادلة التالية [13,14]:



حيث تبدأ HA في فقد مجموعة الهيدروكسيل ببطء عند درجة حرارة أقل من 800°C و هو تحول عكوس أين يمكن أن يتحول OHA مرة أخرى إلى HA ، تزداد سرعة الفقد مع درجة الحرارة خاصة في المجال $800-1350^{\circ}\text{C}$ و في هذا الحالة التحول غير عكوس أين يتفكك HA إلى كل من فوسفات ثلاثي الكالسيوم و فوسفات رباعي الكالسيوم وفق المعادلة التالية [15]:



أو قد يتفكك HA إلى فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP) و/أو (α -TCP) و (CaO) حسب المعادلة التالية [16]:



حسب الدراسات السابقة [19,18,17]، مع إرتفاع درجة الحرارة ، يبدأ الطور β -TCP في التحول تدريجياً إلى الطور α -TCP عند 1125°C . تزداد سرعة هذا التحول عند أرتفاع درجة الحرارة إلى ما فوق 1189°C .

إذن إنحراف النسبة المولية Ca/P عن النسبة الستوكيومترية (1.667) أدى إلى تفكك HA إلى فوسفات ثلاثي الكالسيوم (β -TCP) الذي بدوره تحوّل تدريجياً إلى (α -TCP). كلما كانت النسبة Ca/P أقل من 1.667 كلما نسبة β -TCP أكبر في العينة. غير أننا لاحظنا في العينة ذات النسبة المولية (Ca/P=1.3) تحوّل β -TCP إلى HA. نفس النتيجة تحصل عليها [20] إذ لاحظ أنه من أجل درجات الحرارة الأكبر من 1200°C تزداد شدة خطوط الطور HA مع تناقص شدة خطوط الطور β -TCP و هذا نتيجة التحول العكوس للطور β -TCP إلى الطور HA.

إذن، سمح لنا هذا العمل بتحضير المركبات الثنائية HA- β -TCP بنسب مختلفة للطورين حسب النسبة المولية Ca/P ودرجة حرارة المعالجة الحرارية.

المراجع

- [1]- R. G.Carrodegua, S. De Aza, α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications, *Acta biomaterialia*, 7(10) (2011) 3536–3546.
- [2]- B.C. Cornilsen , Sr.R.A. Condrate, The vibrational spectra of β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 41(4) (1979) 602–605.
- [3]- A. Farzadi, F. Bakhshi, M. Solati-Hashjin, M. Asadi-Eydivand, N.A.A. Osman, Magnesium incorporated hydroxyapatite: Synthesis and structural properties characterization, *Ceram Int.* 40 (2014) 6021–6029.
- [4] Y. Sargin, M. Kizilyalli, C. Telli, H. Güler, A New Method for the Solid-State Synthesis of Tetra calcium Phosphate, A DentalCement: X-ray Powder Diffraction and IR Studies, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 963–970.
- [5]- M. Merzougui, F.Z. Mezahi, A. Dakhouche, D. Kherifi, F. Sahnoune, Improvement of the reactivity of triethyl phosphate and structural behavior of hydroxyapatite versus the synthesis conditions by sol-gel route, *Chem Pap.* è-(2) (2022) 1045–1061.
- [6]- C.J. Tredwin, Sol-gel derived hydroxyapatite, fluorhydroxyapatite and fluorapatite coatings for titanium implants, *Thèse de doctorat*, London (2009).

- [7]– Kherifi Djelal., Synthèse de l’hydroxyapatite par voie sol –gel, mémoire de master, Université de M’sila (2017).
- [8]– N. Vollmer, R. Ayers, Decomposition combustion synthesis of calcium phosphate powders for bone tissue engineering, Int J Self–Propagating High–Temperature Synth. 21 (2012) 189–201.
- [9]– C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, J. Non–Crystal. Solids 100(1988) 65–76.
- [10]– U. Vijayalakshmi, S. Arul xavier, U. Anjaneyulu and M. Chellappa , Influence of particle size and morphology of chemically modified hydroxyapatite by sol–gel method, International Journal of Chem Tech Research 7 (2014–2015) 1426–1432.
- [11]– A. S. Faturohman alqap, L. Sopyan, Low temperature hydrothermal synthesis of calcium phosphate ceramics: Effect of excess Ca precursor on phase behavior, Indian Journal of Chemistry 48 A (2009) 1492–1500.
- [12]– S.J Kalita, A. Bhardwaj, H.A. Bhatt, Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering’’, Mater. Sci. Eng C 27 (2007) 441–449.
- [13]– A. Krajewski, A. Ravaglioli, L.R. di Sanseverino, F. Marchetti, G. Monticelli, The behaviour of apatite–based ceramics in relation to the critical 1150–1250 °C temperature range, Biomaterials 5 (1984) 105–108.

[14]– T. Kijima, M. Tsutsumi, Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite, Journal of the American Ceramic Society 62 (1979) 455–460.

[15]– P.E. Wang, T.K. Chaki, Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 4 (1993) 150–158.

[16]– C.K. Wang, C.P. Ju, J.H. Lin, Effect of doped bioactive glass on structure and properties of sintered hydroxyapatite, Materials Chemistry and Physics 53 (1998) 138–149.

[17]– B. Dickens, L.W. Schroeder, W.E. Brown, Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β -Ca₃(PO₄)₂, The crystal structure of pure β -Ca₃(PO₄)₂, Journal of Solid State Chemistry 10 (1974) 232–248.

[18]– M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens, W.E. Brown, The crystal structure of [alpha]-Ca₃(PO₄)₂, Acta Crystallographica Section B 33 (1977) 1325–1333.

[19]– S.h-Fu Oua, S-Yung Chioub, K-Liang Ou, Phase transformation on hydroxyapatite decomposition , Ceramics International 39 (2013) 3809–3816

[20]– I. Sopyan, S. Ramesh, N.A. Nawawi, A. Tampieri, S. Sprio, Effects of manganese doping on properties of sol-gel derived biphasic calcium phosphate ceramics , Ceramics International 37 (2011) 3703–371.

الخاتمة

تستخدم مركّبات الهيدروكسي أباتيت-فوسفات ثلاثي الكالسيوم (HA-TCP) في المجال الطبي لترميم العظام وتعويض بعض أعضاء الجسم. لتحضير هذه المركّبات، تمّ استخدام الفوسفات ثلاثي الإيثيل ونترات الكالسيوم كمصادر للفوسفور والكالسيوم على الترتيب. تمّ استعمال تقنية سائل-هلام وهذا لمميزاتها كالحصول على مسحوق نانوي بنقاوة عالية، كما تسمح بالحصول على المادّة بأشكال مختلفة.

تمّ تحضير مركّبات الهيدروكسي أباتيت -فوسفات ثلاثي الكالسيوم بنسب مولية مختلفة $Ca/P=1,67$ و $Ca/P=1,5$ و $Ca/P=1,3$ و تعيقهم عند درجة حرارة $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 24 h مع اختيار الماء المقطّر كمذيب بحجم 40 ml. تمّت معالجة هذه المركّبات عند درجات حرارة مختلفة ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

بيّنت النتائج المحصل عليها بإستعمال جهاز حيود الأشعّة السينيّة وجهاز التحليل الطيفي بالأشعّة تحت الحمراء ما يلي:

- تكوّن HA كطور أساسي و CaO كطور ثانوي في جميع المساحيق المحضرة و المعالجة عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- تكوّن الطور β -TCP ($Ca_3P_2O_8$) و الطور بيروفوسفات الكالسيوم (α - $Ca_2P_2O_7$) كأطوار ثانوية في المساحيق المحضرة ذات النسبة المولية $Ca/P=1,5$ و $Ca/P=1,3$ و المعالجة عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. يعود تكوّن بيروفوسفات الكالسيوم إلى عدم إكتمال التفاعل بين المواد الأولية المستعملة في التفاعل. أمّا تكوّن الطور β -TCP في هذه العينات فهذا يعود إلى تفكك HA بسبب الانحراف عن النسبة المولية الستوكيومترية $Ca/P=1,67$.

• بالنسبة للعينة ذات $Ca/P=1,5$ ، تزداد شدة خطوط إنعراج الطور β -TCP مع إرتفاع درجة الحرارة. يبدأ هذا الطور في التحول تدريجياً إلى الطور α -TCP عند $1200^{\circ}C$. تزداد سرعة هذا التحول مع إرتفاع درجة الحرارة أين يكون التحول كلي عند $1300^{\circ}C$.

• كلما كانت النسبة Ca/P أقل من 1.667 كلما كانت نسبة β -TCP أكبر في العينة خاصة مع إرتفاع درجة الحرارة. هذا ما تمت ملاحظته في العينة ذات $Ca/P=1,3$ ، غير أنه لاحظنا تحول الطور β -TCP إلى الطور HA عند $1300^{\circ}C$.

استطعنا في هذا العمل تحضير المركبات الثنائية HA- β -TCP بنسب مختلفة للطورين حسب النسبة المولية Ca/P و درجة حرارة المعالجة الحرارية.

تحضير مركبات الهيدروكسي أباتيت - الفوسفات ثلاثي الكالسيوم

الملخص

تم تحضير المركب (HA-TCP) بنسب مختلفة $Ca/P = 1,3$ و $Ca/P = 1,5$ و $Ca/P = 1,67$ بواسطة طريقة سائل-هلام باستخدام فوسفات ثلاثي إيثيل [TEP] ورباعي هيدرات نترات الكالسيوم كمصادر للكالسيوم والفوسفور، تمت المعالجة الحرارية لجميع المواد الهلامية المجففة عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 1 h وعند $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 2 h.

أكدت النتائج التي تحصلنا عليها في العينة ذات النسبة $Ca/P = 1,67$ على تشكّل HA كطور أساسي و CaO كطور ثانوي بعد المعالجة حرارياً عند مختلف درجات الحرارة. أما بالنسبة للعينات ذات النسبتين $Ca/P = 1,3$ و $Ca/P = 1,5$ تشكّل، إضافة إلى HA كطور أساسي و CaO كطور ثانوي، الطورين فوسفات ثلاثي الكالسيوم ($\beta\text{-TCP} : \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) و بيروفوسفات الكالسيوم ($\alpha\text{-CPP} : \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) عند $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. إزدادت شدة خطوط انعراج الطور ($\beta\text{-TCP}$) مع درجة الحرارة و الذي يبدأ في التحول تدريجياً إلى ($\alpha\text{-TCP}$) في العينة ذات النسبة $Ca/P = 1,5$. عند $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، تحوّل كلياً الطور ($\beta\text{-TCP}$) إلى الطور ($\alpha\text{-TCP}$) في العينة ذات النسبة $Ca/P = 1,5$ و إلى الطور HA في العينة ذات النسبة $Ca/P = 1,3$.

الكلمات المفتاحية:

هيدروكسي أباتيت، فوسفات ثلاثي الكالسيوم، سائل-هلام، ثلاثي إيثيل الفوسفات، التغيرات البنيوية.

Préparation des composites hydroxyapatite– phosphate tricalcique

Résumé

On a préparé les composés (HA–TCP) avec différents ratios molaires $\text{Ca/P} = 1,67$, $\text{Ca/P} = 1,5$ et $\text{Ca/P} = 1,3$ par la voie sol–gel en utilisant le phosphate de triéthyle [TEP] et le nitrate de calcium tétrahydraté comme sources de calcium et phosphore. Tous les gels secs ont été traités thermiquement à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h et à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h. Les résultats obtenus pour le rapport $\text{Ca/P} = 1,67$ ont confirmé la formation de HA comme phase primaire et de CaO comme phase secondaire après le traitement thermique à différentes températures. Pour les rapports $\text{Ca/P} = 1,3$ et $\text{Ca/P} = 1,5$, en plus de HA comme phase primaire et CaO comme phase secondaire, deux phases secondaires le phosphate tricalcique (β -TCP : $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) et pyrophosphate de calcium (α -CPP : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) se sont formées à 700°C . L'intensité des raies de diffraction de la phase (β -TCP) a augmenté avec la température et qui a commencé à se transformer progressivement en (α -TCP) dans l'échantillon avec $\text{Ca/P} = 1,5$. À $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, la phase (β -TCP) s'est converti complètement en (α -TCP) dans l'échantillon avec $\text{Ca/P} = 1,5$ et en HA dans l'échantillon avec $\text{Ca/P} = 1,3$.

Mots clés: Hydroxyapatite, Phosphate tricalcique, Sol–gel, Phosphate de triéthyle, Changements structurelles.

Preparation of hydroxyapatite–tricalcium phosphate composites

Abstract

The composites (HA–TCP) with different molar ratios $\text{Ca/P} = 1.67$, $\text{Ca/P} = 1.5$ and $\text{Ca/P} = 1.3$ were prepared by the sol–gel route using triethyl phosphate [TEP] and calcium nitrate tetrahydrate as sources of calcium and phosphorus. All dried gels were heat treated at 700°C for 1 h and at 1100°C , 1200°C and 1300°C for 2 h. The results obtained for the $\text{Ca/P} = 1.67$ confirmed the formation of HA as major phase and CaO as secondary phase after the heat treatment at different temperatures. For the $\text{Ca/P} = 1.3$ and $\text{Ca/P} = 1.5$ ratios, in addition to HA as major phase and CaO as secondary phase, two secondary phases tricalcium phosphate (β -TCP: $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) and calcium pyrophosphate (α -CPP: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) were formed) at 700°C . The intensity of the phase diffraction lines (β -TCP) increased with temperature and started gradually to transform into (α -TCP) in the sample with $\text{Ca/P} = 1.5$. At 1300°C , (β -TCP) completely converted to (α -TCP) in the sample with $\text{Ca/P} = 1.5$ and to HA in the sample with $\text{Ca/P} = 1.3$.

Keywords: Hydroxyapatite, Tricalcium phosphate, Sol–gel, Triethyl phosphate, Structural changes.