

## دراسة تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي الأباتيت اعتماداً على قشر بيض الدجاج كمصدر طبيعي لإستخدامها طبيياً

الدكتور منذر أسعد\*

الدكتور نزار غنام\*\*

الدكتور علي خليل\*\*\*

(تاريخ الإيداع 17 / 10 / 2016. قُبِلَ للنشر في 27 / 12 / 2016)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة الشروط اللازمة لتحضير المركب الكيميائي هيدروكسي أباتيت  $HA [Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  اعتماداً على مصدر حيوي طبيعي (قشر البيض) الذي يحتوي على كمية كبيرة من كربونات الكالسيوم والتي ستعالج بحمض الخل للحصول على خلات الكالسيوم  $Ca(CH_3COO)_2$  والتي بدورها ستعالج مع فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية  $Na_2HPO_4$  ، حيث عملية المعالجة والتحضير تعتمد على عوامل عدة أهمها: تركيز المحاليل، درجة حرارة المحاليل، سرعة التحريك والإضافة ، درجة نقاوة المواد المستخدمة ومصدرها، ودرجة حموضة المحلول PH .

أظهرت الدراسة أنّ الصيغة الكيميائية المجملية للمركب المحضر في الدراسة هي:  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ونو نسبة مولية بلغت  $Ca/P = 1.65344$  وكما أن عملية التحضير كانت أفضل في النموذج المحروق من النموذج المجفف وهذا ما أكدته دراسة العينات للنموذجين المجفف والمحروق بمطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية انعراج الأشعة السينية XRD حيث في النموذج المحروق كان الناتج بلوري أما في النموذج المجفف كان الناتج مختلط بلوري ولا بلوري.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي أباتيت HA، الأشعة تحت الحمراء IR، انعراج الأشعة السينية XRD .

\* أستاذ مساعد - كلية طب الأسنان - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\*\* أستاذ مساعد - كلية طب الأسنان - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## The chemical compound hydroxyapatite preparation depending on the peel chicken eggs as a natural resource to be used medically

Dr. Mounzer Asaad \*  
Dr. Nizar Ghannam \*\*  
Dr. Ali Khalil\*\*\*

(Received 17 / 10 / 2016. Accepted 27 / 12 / 2016)

### □ ABSTRACT □

In this research study of the conditions necessary for the preparation of a chemical compound hydroxyapatite HA [HA:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] Depending on normal vital source ( eggshell ) , which contains a large amount of calcium carbonate , which will be dealt with Acetic acid

for acetate calcium  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  , which in turn will be dealt with disodium hydrogen phosphate  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , where and to prepare the treatment process depends on several factors , including: the concentration of the solutions , Solution temperature, stirring speed and addition , the degree of purity of the material used and its source, and the pH of the solution PH . The study showed that the chemical formula of the compound outlined in the bunting record is:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and has a Molar ratio Ca / P stood at 1.65344

and preparation process was the best in the burned model of the form , dried and this was confirmed by sampling study of the two models , dried and burned in IR spectroscopy and spectroscopy x-ray diffraction XRD where the burned model output was crystalline either in the form of dried product was mixed crystalline and crystalline .

**Keywords :** hydroxyapatite HA , infrared IR , x-ray diffraction XRD .

---

\* Associate Professor, Faculty of Dentistry - Tishreen University- Lattakia, Syria.

\*\* Associate Professor , Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University. Lattakia, Syria.

\*\*\* Associate Professor , Faculty of Dentistry - Tishreen University - Lattakia, Syria.

## مقدمة

في الثلاثة عقود الأخيرة اعتبرت عملية تحضير المركبات الفوسفاتية للكالسيوم ودراسة خواصها الفيزيائية والكيميائية ذات أهمية كبيرة بسبب استخداماتها الطبية المتنوعة ، حيث تدخل في جراحة العظام والأسنان ، وتصنف هذه المركبات ضمن المركبات السيراميكية الحيوية بسبب خصائصها (القابلية الحيوية biocompatible ، الفعالية الحيوية bioactive والقدرة على تشكيل روابط مع العظام ) وهي تعتمد بالأساس على فوسفات الكالسيوم الثلاثية: TCP ذات الصيغة الكيميائية:  $[Ca_3(PO_4)_3]$  وهيدروكسي أباتيت ( HA (hydroxyapatite)  $[HA:Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  الذي يستخدم بكثرة في عمليات ترميم وملء وتطويل وإعادة بناء النسيج الحيوي المتضرر ، حيث يمتلك تركيب كيميائي مشابه كثيراً للتركيب الكيميائي للنسيج المتمعدن للفقرات وللطور المعدني لعظم الأسنان [1].

يعتبر تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي أباتيت HA  $[HA:Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$  من المواضيع الهامة جداً في الوقت الحاضر من الناحيتين الاقتصادية والتطبيقية. ويحضر أما من العظام والمرجان أو في المختبر من تفاعلات كيميائية وبطرق عدة نذكر منها:

تقنية الترسيب (precipitation technique) [2,3,4]، طريقة الجل (sol-gel approach) [5]، التقنية الحرارية المائية (hydrothermal technique) [6] ، تقنية المستحلب المتعددة (multiple emulsion technique) [7] ، تقنية الترسيب الجزيئية الحيوية (biomimetic deposition technique) [8]، [9]، تقنية الترسيب الكهربية (electrodeposition technique) [10]، وتعتبر عملية التحضير المعتمدة على موارد طبيعية حيوية نقية وذات كلفة اقتصادية منخفضة من العوامل الهامة في الوقت الحاضر ، من هنا كان التوجه في هذا البحث نحو تحضير هيدروكسي أباتيت HA من مصدر ذات منشأ حيوي طبيعي (قشر بيض الدجاج) الذي يحتوي على كمية كبيرة من مادة كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$  والتي سيتم استخلاصها وتحويلها إلى خلات الكالسيوم  $Ca(CH_3COO)_2$  والتي بدورها تحول إلى المركب المطلوب بعد معالجتها كيميائياً، والذي سيستخدم في النواحي التطبيقية في جراحة الفم والفكين والمفيد من الناحية الاقتصادية بتوفير القطع الأجنبي والبيئية بالتخلص من قشر البيض.

## طرائق البحث ومواده:

## 1- المواد الكيميائية المستخدمة في البحث. (Chemical used in the search)

يبين الجدول (1) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث.

الجدول (1) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

اسم المادة	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (gr/mol)	%النقاوة	الشركة الصانعة
حمض كلور الماء	HCl	36.46	37%	MERCK
ملح ثنائي الصوديوم لإيتيلين ثنائي أمين	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (EDTA)	372.24	99.9%	Scharlau, Barcelona, SPAIN

رباعي حمض الخل				
ماءات الصوديوم	NaOH	40.00	99.0%	MERCK
حمض الآزوت	HNO <sub>3</sub>	63.01	60%	Panareac, made in EU
حمض الخل	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	99%	SCP
فوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.96	99.5%	MERCK
كلوريد الأمونيوم	NH <sub>4</sub> Cl	53.49	99.5%	MERCK
ماءات الأمونيوم	NH <sub>4</sub> OH	35.04	35%	BDH
مولبيدات الأمونيوم رباعية الماء	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	1235.9	98-102%	MERCK
مشعر ايروكروم الأسود	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S	-	نقي	REATIFS-RAL CLICHY-FRANCE

## 2-2- تحضير عينات قشر البيض (Prepare eggshell samples)

أخذت قشور سبع بيضات من النوع الخابوري، وفصلت أغشيتها البروتينية وغسلت بالماء ثنائي التقطير وطحنت وجففت في مجفف كهربائي بالدرجة 105°C حتى ثبات كتلتها، والجدول رقم (2) يبين كتلتها ومتوسط الكتلة.

الجدول (2) يبين كتل عينات البيض ومتوسط الكتلة

رقم العينة	1	2	3	4	5	6	7
كتلة قشرة البيضة (gr)	5.975	6.281	4.372	6.003	6.309	5.904	5.944
الكتلة الوسطية (gr)	$\bar{m} = \sum_{i=1}^7 \frac{m_i}{7} = 5.902$						

من الجدول (2) نجد أن كتلة قشرة البيضة الواحدة الوسطية تشكل كمية لا بأس بها من مادة كربونات الكالسيوم والتي ستستخدم لإستحصال مادة الهيدروكسي أباتيت في الدراسة.

## 2-3- تحديد النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم في عينات قشر البيض الخابوري

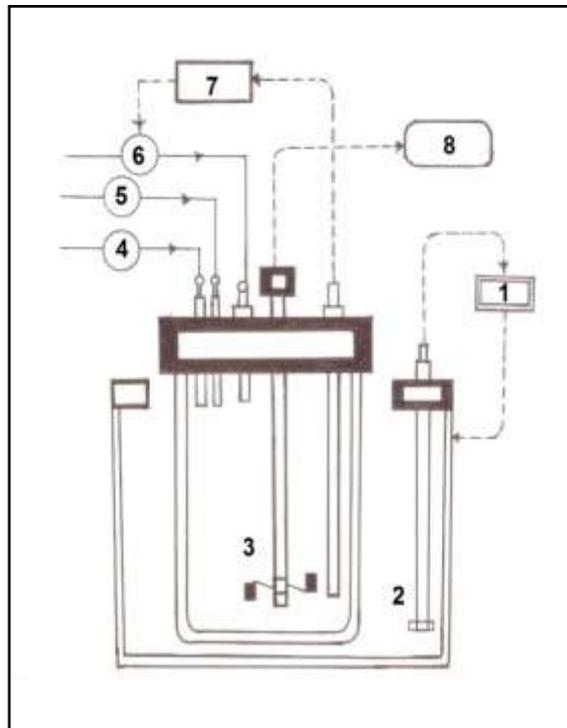
(Determining the percentage of calcium carbonate in the eggshell samples)

(alhaboura

حددت النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم بأخذ عينة جافة ومطحونة من قشر البيض قدرها 0.15 gr وحلت بحمض كلور الماء تركيزه 1N وبالغليان لمدة نصف ساعة ثم التبريد وإكمال حجم المحلول حتى 100ml ، ثم



التقطير حتى الحجم 250ml. ندخل الرشاحة التي تحتوي خلات الكالسيوم إلى الحجرة التفاعلية من النقطة ( 4 ) في الشكل (1) الذي يبين مجموعة تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي الأباتيت ( HA ). وتضبط درجة حرارة المزيج التفاعلي عند الدرجة 80°C باستخدام ترموستات نوع ( LAUDA-THERMOSTAT, TYPE S 8/1 ). ونضيف محلول  $Na_2HPO_4$  من النقطة (5) في الشكل (1) على الرشاحة وبمعدل 0.5ml/min مع التحريك الدوراني للمحلول بسرعة 1200 دورة/دقيقة باستخدام محرك كهربائي (8) مع ضبط PH المحلول عند 6.7 باستخدام جهاز PH نوع ( Sartorius ). فينتشكل في الجملة التفاعلية طورين صلب أبيض اللون وسائل شفاف ، يهضم الراسب لمدة 48h. بعد ذلك يفصل الطور الصلب عن السائل باستخدام قمع غوش ويغسل عدة مرات بالماء ثنائي التقطير ثم بالكحول وبعدها بالايتر. ثم يجفف المركب الصلب حتى ثبات وزنه في درجة الحرارة 105 °C فنحصل على النموذج المجفف والذي يطحن بجرن من العقيق لنحصل على بودرة بيضاء ناعمة والتي ستحلل كيميائياً.



الشكل (1) مجموعة تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي الأباتيت (HA)

- 1- ترموستات للتحكم بدرجة حرارة المزيج التفاعلي 2- حمام مائي 3- المزيج التفاعلي 4- دخول المادة الأولية خلات الكالسيوم 5- دخول المادة الأولية فوسفات الصوديوم احادية الهيدروجين  $Na_2HPO_4$  . 6- مادة لتنظيم حموضة أو قلوية الوسط 7- مقياس PH المحلول 8- محرك كهربائي لتحريك المزيج التفاعلي.

#### 2-4-2- التحليل الكيميائي للطور الصلب المجفف

#### (Chemical analysis of solid phase dried)

تؤخذ عينة من الطور الصلب المجفف للتحليل قدرها 0.2gr وتحل بحمض الآزوت المركز وبالغليان فتتحل العينة بالكامل ثم تبرد وينقل المحلول إلى بالون معايرة سعته 100ml ويكمل المحلول بالماء ثنائي التقطير حتى الإشارة على بالون المعايرة. ثم يتم التحليل الكمي على شوارد الكالسيوم والفوسفات والهيدروكسيل وفق الطرائق المرجعية، حيث تم تحديد كمية شوارد الفوسفات  $PO_3^{-3}$  بالطريقة الوزنية بترسيبها بموليبدات الأمونيوم  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$

في وسط من حمض الآزوت المركز  $\text{PH} < 1$  ومع التسخين فينتشكل راسب أصفر من فوسفوموليبيدات الأمونيوم  $[(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]]$  ثم يهضم لفترة ساعة، بعد ذلك يرشح ويجفف في فرن درجة حرارته  $200-400^\circ\text{C}$  حتى ثبات وزنه فنحصل على الصيغة النهائية  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}] (\text{NH}_4)_3$  ثم تحسب نسبة الفوسفات [15]. وحدد الكالسيوم بالمعايرة بـ EDTA والهيدروكسيل بمعايرة الفائض من الحمض بالتعديل بماءات الصوديوم. ويبين الجدول (4) نتائج التحليل التجريبية.

الجدول (4) يبين نتائج التحليل التجريبية للطور الصلب المتشكل في الدراسة

شوارد الطور الصلب	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{PO}_4^{-3}$	$\text{OH}^-$
النسبة المئوية	39.6895	56.8792	3.4313

### 2-4-3- تحديد الصيغة الكيميائية المجرلة للطور الصلب

(Determine the chemical formula outlined solid phase)

بعد تحليل الطور الصلب المتشكل كيميائياً حددت الصيغة الكيميائية المجرلة كما هو مبين في الجدول

[16,17]،(5)

الجدول (5) يبين النسب المئوية للتحليل الكيميائي للطور الصلب

شوارد الطور الصلب	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{PO}_4^{-3}$	$\text{OH}^-$
النسبة المئوية	39.6895	56.8792	3.4313
نقسم النسب المئوية على الوزن الذري أو الجزيئي	$39.6895/40.08$ $=0.990256$	$56.8792/94.9714$ $=0.598908$	$3.4313/17.0074$ $=0.201753$
نقسم الأرقام الناتجة على أصغرها	$0.990256/0.20175$ $3=4.908259$	$0.598908/0.20175$ $3=2.968520$	$0.201753/0.20175$ $3=1$
نضرب الأرقام الناتجة بـ 2 ونقربها إلى أقرب رقم صحيح	$9.816518=10$	$5.93704=6$	2
فتكون الصيغة الكيميائية المجرلة للطور الصلب المتشكل هي:	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		

وجد من خلال العمل التجريبي أن الصيغة الكيميائية النهائية للطور الصلب هي:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  وهي تتطابق مع صيغة مركب هيدروكسي أباتيت HA الموجودة في المراجع العلمية [18, 19].

**2-4-4- تحديد النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت المحضر في الدراسة****Determine the molar ratio Ca/P compound hydroxyapatite recourd in the )****(study**

تعتبر النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت من المؤشرات الهامة جداً لأجل استخدامه في الأعمال الطبية والجراحية [18,19]. وقد حددت كما يلي: بعد تحديد النسبة المئوية لشاردة الفوسفات كما في الجدول (4) و منها نحسب النسبة المئوية للفوسفور فتكون  $P^{+5}\% = 18.55047$  بعد ذلك نحدد النسبة المولية كما في الجدول (6):

الجدول (6) النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت

النسبة المئوية للشوارد	Ca <sup>+2</sup> %	P <sup>+5</sup> %
النسبة المئوية	39.6895	18.55047
نقسم النسبة المئوية على الوزن الذري	$39.6895/40.08=0.990257$	$18.55047/30.9738=0.598908$
النسبة المولية Ca/P	$0.990257/0.598908=1.65344$	

نلاحظ من الجدول (6) أن النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت التجريبية المستحصل عليها في الدراسة تتطابق وبشكل جيد مع النسبة المولية Ca/P لمركب هيدروكسي أباتيت في المرجع [20] والمقدرة بـ 1.674 والمرجع [18] والمقدرة بـ 1.67 والمرجع [19] والمقدرة بـ 1.71.

**2-4-5- استحصال النموذج المحروق للهيدروكسي أباتيت من النموذج المجفف****(Obtaining the burned model of hydroxyapatite from the dried model)**

بعد تحضير النموذج المجفف أخذت كمية منه وطحنت بشكل جيد باستخدام جرن من العقيق ثم وضعت في زورق صغير خزفي ونقل إلى فرن كهربائي نوع (Carbolit) وحرق العينة عند درجة حرارة 1100°C لمدة أربع ساعات ثم بردت العينة وطحنت بشكل جيد ومتجانس وهي تمثل العينة المحروقة.

**2-5- دراسة الخواص الطيفية للمركبات المحضرة ومناقشتها****( Study the spectral properties of the compounds prepared and discussed )**

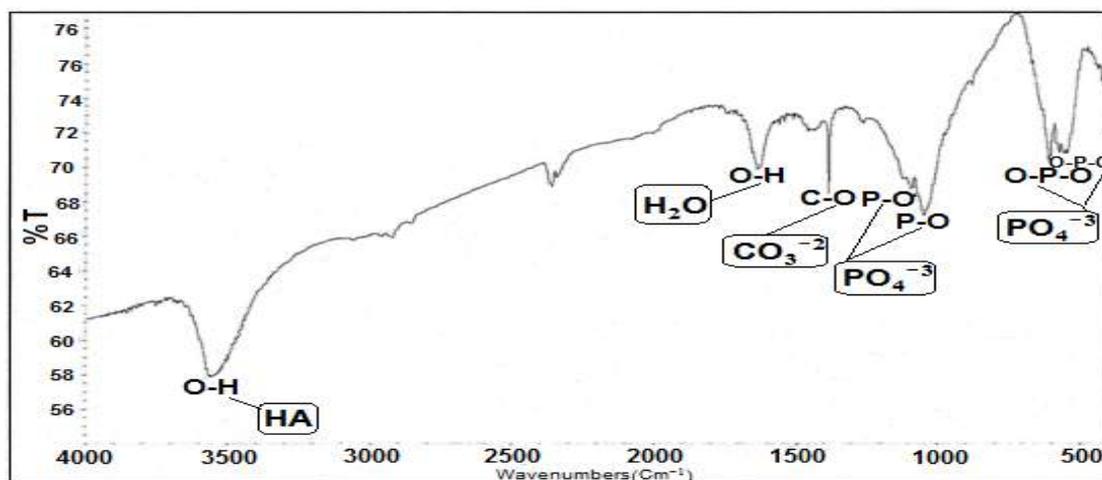
درست المركبات المحضرة ووفقاً للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA بمطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR ، وبمطيافية انعراج الأشعة السينية XRD.

**2-5-1- دراسة العينتين المجففة والمحرقة بمطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR****(Study dried and burned the two samples in the IR spectroscopy)**

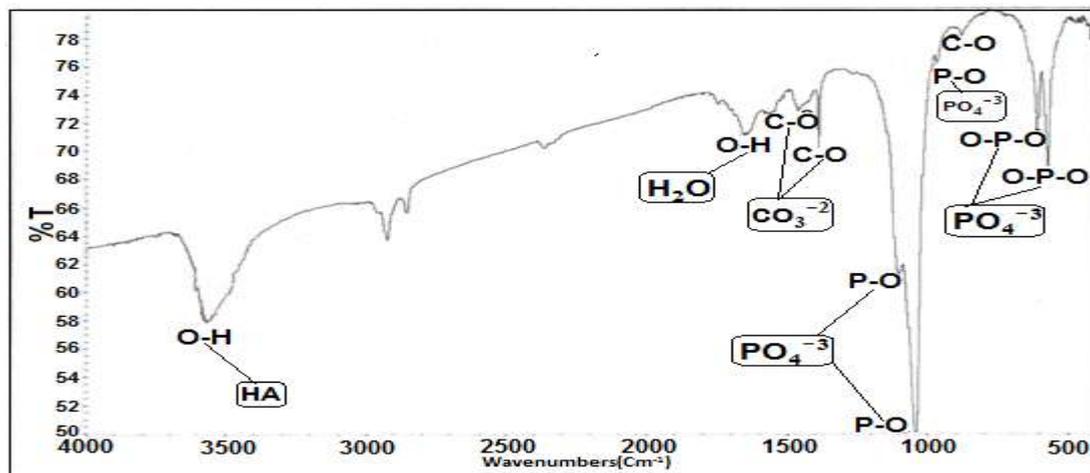
سحبت أطيف الأشعة ماتحت الأحمر IR للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA باستخدام الجهاز: ( FT-IR THERMO NICOLET 6700 ) في المجال: ( 400-4000 Cm<sup>-1</sup> ) وذلك ضمن الشروط الآتية:

**SCAN 64 , RESOLUTION 4Cm<sup>-1</sup> , MIRROR VELOCITY 0.6329 , APERTURE )****(74) يبين الشكل (2) طيف ماتحت الأحمر FTIR للهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف). والشكل (3) طيف**

ماتحت الأحمر FTIR للهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1100 °C). نلاحظ من الشكلين (2) و(3) وجود قيم تتوافق مع اهتزازات امتطاط (stretching vibration modes) للروابط من نوع P-O وقيم تتوافق مع اهتزازات انحناء (bending mode) للروابط من O-P-O وتكون تابعة لمجموعة الفوسفات  $PO_4^{-3}$  الموجودة في بنية هيدروكسي أباتيت HA ، وقيم تتوافق مع اهتزازات لـ  $OH^-$  تعود إلى مركب هيدروكسي أباتيت HA وأخرى تعود لجزيئات الماء الممتص. وأيضاً قيم تتوافق مع C-O تابعة لمجموعة الكربونات  $CO_3^{-2}$  والتي تتشكل بسبب امتصاص غاز  $CO_2$  في المحلول أثناء عملية التحضير للمركب وتشكيل الكربونات [21]، أيضاً من خلال مقارنة الشكلين (2) و(3) نلاحظ أن القيم التابعة للفوسفات في النموذج المحروق أصبحت أضعف وأكثر شدة. ويبين الجدول (7) أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA تبعاً للنموذجين المجفف والمحروق عند درجة حرارة 1100 °C.



الشكل (2) طيف ماتحت الأحمر للهيدروكسي أباتيت (النموذج المجفف)



الشكل (3) طيف ماتحت الأحمر للهيدروكسي أباتيت (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1100°C)

الجدول (7) يبين أهم قيم اهتزازات الروابط التجريبية الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA تبعاً للنموذجين المجفف

والمحروق عند درجة حرارة 1100 °C

نوع النموذج لمركب هيدروكسي	قيم اهتزاز الرابطة (Cm <sup>-1</sup> )				
	P-O (stretching)	O-P-O (bending)	C-O	O-H (H <sub>2</sub> O)	O-H (HA)

أباتيت HA	vibration modes)	mode)			
النموذج المجفف	1050, 1080	565, 605	1395	1640	3570
النموذج المحروق	960, 1045, 1096	570, 610	885, 1390, 1460	1640	3570

وبين الجدول (8) قيم اهتزازات الروابط الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA والموصوفة في المراجع العلمية.

الجدول (8) يبين قيم اهتزازات الروابط الموجودة في مركب هيدروكسي أباتيت HA والموصوفة في المراجع العلمية. [22,23]

المرجع	قيم اهتزاز الرابطة ( $\text{Cm}^{-1}$ )				
	P-O (stretching vibration modes)	O-P-O (bending mode)	C-O	O-H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	O-H (HA)
22	962, 1038, 1095	565, 603	1420	1650	3570
23	1040, 1455	631, 635	1380, 1466	1637	3644

بمقارنة قيم قمم الاهتزازات التابعة للمركب المحضر وفق النموذجين (المجفف والمحروق) مع القيم الموجودة في المراجع العلمية الواردة في الجدول (8) نستنتج أن المركب المحضر هو مركب هيدروكسي أباتيت HA .

## 2-5-2- دراسة العينتين المجففة والمحروقة بمطيافية الأشعة السينية

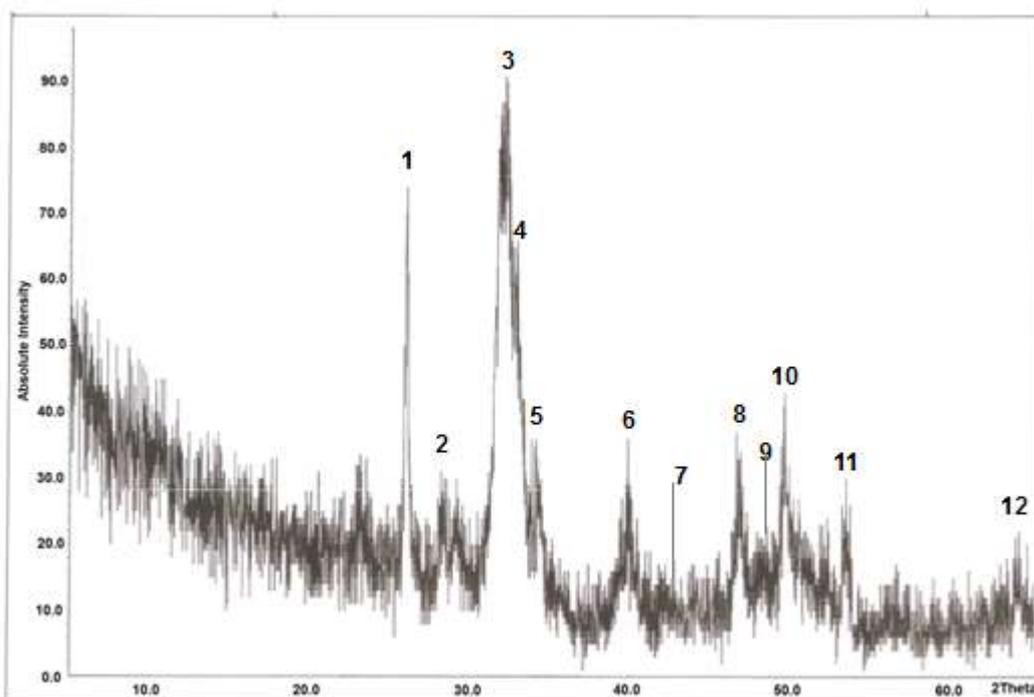
### (Study dried and burned the two samples in the x-ray spectroscopy)

سحبت أطياف انعراج الأشعة السينية XRD للنموذجين المجفف و المحروق للهيدروكسي أباتيت HA باستخدام الجهاز (stoe stadi p diffractometer transmission) وذلك ضمن الشروط الآتية:

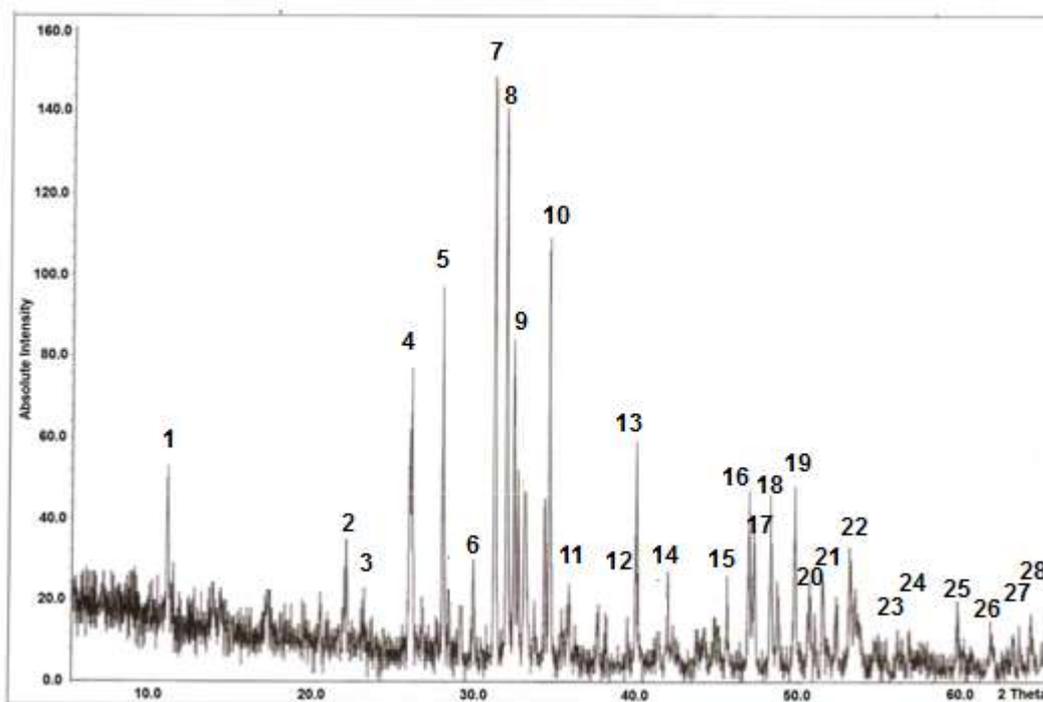
Radiation	Scan mod	Detector	Monochromator	Scan Type	Generator
CuK $\alpha$ 0.154060 °A	Transmission	Linear psD	Curved germanium III	2theta mega	40KV,30Ma

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للمركب المحضر (النموذج المجفف). والشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للمركب المحضر (النموذج المحروق عند درجة حرارة 1100°C) نلاحظ من خلال مقارنة الشكلين (4) و(5) وجود قمم رئيسية مميزة لكلا النموذجين، وإن مطيافية XRD قد ميزت وبشكل واضح بين النموذج المجفف حيث يمثل بودة ضعيفة التبلور ويظهر ذلك من خلال القمم العريضة والشدة المنخفضة بينما في النموذج المحروق كانت القمم ضيقة وواضحة وذات شدة كبيرة وهي ناتجة عن تشكل مركب متبلور بشكل واضح. وبمقارنة الشكل (4) طيف XRD التابع للمركب المحضر في الدراسة (النموذج المجفف) مع الشكل (6) المنحني (A) طيف XRD التابع للمركب الهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المجفف) الموجود في المرجع العلمي [24]

نلاحظ تطابق وبشكل جيد في مواقع القمم المعبر عنها بـ  $2\theta$  وهذا أيضاً ما يبينه الجدول (10) الذي يعطي قيم مواقع القمم للنموذج المجفف المحضر في الدراسة والموجودة في المرجع العلمي [24].

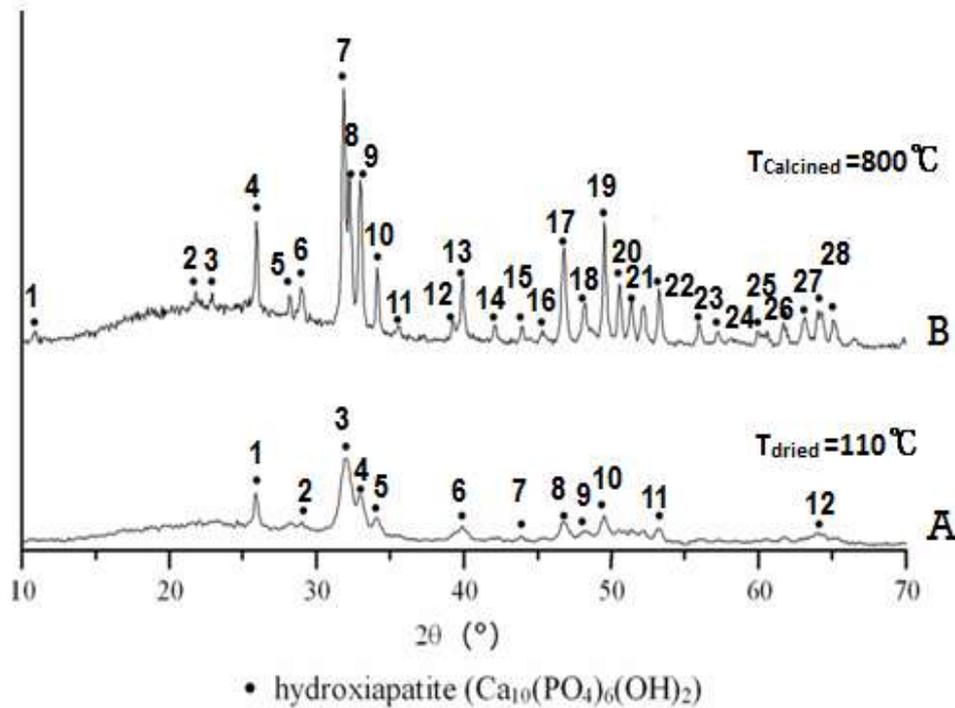


الشكل (4) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للنموذج المجفف عند درجة الحرارة  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$



الشكل (5) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للنموذج المحروق عند درجة الحرارة  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

أيضاً وبمقارنة الشكل (5) طيف XRD التابع للمركب المحضر في الدراسة (النموذج المحروق عند درجة الحرارة 1100°C) مع الشكل (6) المنحني (B) طيف XRD التابع لمركب الهيدروكسي أباتيت HA (النموذج المحروق) الموجود في المرجع العلمي [24] نلاحظ تطابق وبشكل جيد في مواقع القمم المعبر عنها بـ 2θ وهذا أيضاً ما يبينه الجدول (9) الذي يعطي قيم مواقع القمم للنموذج المحروق المحضر في الدراسة والموجودة في المرجع العلمي [24]. وهذا ما يدعى بالمطابقة الطيفية ومنه نجد أن مواقع القمم والشدة في طيف XRD للمركب المحضر في النموذجين المجفف والمحروق في اتفاق جيد مع مواقع القمم والشدة لمركب هيدروكسي أباتيت HA الموجود في المرجع [24]. وبالتالي فالمركب المحضر في النموذجين هو هيدروكسي أباتيت HA وهو يشكل طور وحيد إلا أن الاختلاف بينهم يكون في درجة البلورة.



الشكل (6) منحنى طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للنموذجين المحروق والمجفف للهيدروكسي أباتيت من المرجع العلمي [24]

الجدول (9) يبين قيم مواقع القمم 2θ للنموذج المحروق العملي في الدراسة والمرجعي [24]

رقم القمة	موقع القمة	موقع القمة	رقم القمة	موقع القمة	موقع القمة
في طيف XRD	المرجعي 2θ في النموذج المحروق	العملي 2θ في النموذج المحروق	في طيف XRD	المرجعي 2θ في النموذج المحروق	العملي 2θ في النموذج المحروق
1	11.1250	11.1875	15	44.17821	45.6574
2	22.0919	22.1125	16	45.3342	46.8785
3	23.1004	23.2089	17	47.0102	47.1023
4	25.9975	26.0014	18	48.5217	48.1075

5	28.3520	28.1250	19	49.0112	49.6701
6	29.4581	29.3750	20	50.4987	50.6250
7	31.6661	31.5625	21	51.2501	51.2251
8	32.3327	32.1875	22	53.4675	53.0108
9	32.5321	32.4974	23	55.9998	55.9907
10	34.2660	34.8725	24	57.2532	57.2520
11	35.5999	35.5001	25	59.9987	59.0123
12	39.3300	39.3332	26	61.9898	61.9901
13	39.9981	39.9975	27	63.1867	63.1132
14	42.3199	41.9951	28	64.0012	64.0020

الجدول (10) يبين قيم مواقع القمم 20 للنموذج المجفف العملي في الدراسة والمرجعي [24]

رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي $2\theta$ في النموذج المجفف	موقع القمة العملي $2\theta$ في النموذج المجفف	رقم القمة في طيف XRD	موقع القمة المرجعي $2\theta$ في النموذج المجفف	موقع القمة العملي $2\theta$ في النموذج المجفف
1	26.2021	26.2205	7	43.5211	43.3010
2	28.8010	28.7504	8	46.9894	46.3501
3	32.2021	32.2408	9	48.1025	48.1124
4	33.1204	33.1259	10	49.6131	49.6875
5	34.7712	34.7751	11	53.4675	53.4375
6	40.0010	39.9970	12	64.2061	64.2310

### الاستنتاجات والتوصيات

1- حضر المركب الكيميائي هيدروكسي أباتيت HA لاستخدامه طبياً، من قشر البيض الخابوري الذي يحتوي على نسبة قدرها 94.99% من كربونات الكالسيوم وذلك بتحويلها كيميائياً إلى خلات الكالسيوم ومن ثم معالجتها بفوسفات ثنائية الصوديوم الهيدروجينية ضمن شروط مخبرية بسيطة كسرعة دورانية وضبط PH المحلول ودرجة الحرارة وزمن التهضيم.

2- تعتبر هذه الدراسة مفيدة بيئياً إذ نتخلص من نفاية قشر البيض الذي يشكل كمية كبيرة واقتصادياً حيث توفر القطع الأجنبي لشراء مادة الهيدروكسي أباتيت HA، كما وأن المادة المحضرة بهذه الطريقة تكون خالية من المواد السامة والعناصر الثقيلة والسبب في ذلك يعود إلى أن قشر البيض المحتوي على كربونات الكالسيوم خرج من كائن حي (الدجاجة) وصنع المركب منه ووضع في كائن حي (الإنسان) أما إذا اعتمد على كربونات الكالسيوم الموجودة في الطبيعة فإنها تحتوي على مركبات مرافقة وشوائب كثيرة بحسب طبيعة المنطقة.

- 3- تظهر الدراسة أن الصيغة المجملة للطور الصلب المتشكل خلال الترسيب هي:  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  وهي متوافقة مع المراجع العلمية التي ذكرت، كما وأن النسبة المولية للكالسيوم والفسفور  $Ca/P$  تساوي القيمة العملية 1.65344 وهي قريبة جداً من القيم المرجعية وهذا مؤشر قوي على أنه يمكن استخدام المادة المحضرة HA في الأعمال الجراحية الطبية.
- 4- مطيافية الأشعة ماتحت الأحمر IR تبين وجود المجموعات الوظيفية الفوسفات  $PO_4^{-3}$ ، الهيدروكسيل  $OH^-$  في بنية المركب الحضر في الدراسة بالإضافة إلى وجود الكربونات  $CO_3^{-2}$  في البنية والناجمة عن انحلال غاز  $CO_2$  في المحلول أثناء تحضير المركب وأن شدة القمة العائدة للكربونات تتناقص في النموذج المحروق عن المجفف بسبب تفكك الكربونات في درجات الحرارة فوق  $800^\circ C$ . وبالمطابقة الطيفية للنموذجين المحروق والجاف مع الأطياف في المراجع العلمية تبين أن المركب المحضر هو هيدروكسي أباتيت HA.
- 6- مطيافية انعراج الأشعة السينية XRD للمركبات المحضرة (النموذج المجفف- النموذج المحروق) تظهر وجود طور أحادي تابع للهيدروكسي أباتيت HA، وهذا أيضاً ما تؤكد المطابقة الطيفية مع المراجع العلمية. وأن القمم الحادة في الشكل (5) التابعة للنموذج المحروق تؤكد على أن درجة التبلور مرتفعة عما هي عليها في النموذج المجفف الشكل (4) وهي تعود للمركب ذي الصيغة المجملة:  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  وهذا أيضاً ما أكدته تحليل الأشعة ماتحت الأحمر. ولذلك يمكن أن يوصف التفاعل الحاصل في الدراسة وضمن شروط التفاعل التي ذكرت بالمعادلة الكيميائية:
- $$10Ca(CH_3COO)_2 + 6Na_2H(PO_4) + 2H_2O \longrightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 12CH_3COONa + 8CH_3COOH$$
- 7- أن المركب الذي تم تحضيره في الدراسة وبعد التأكد من صيغته بالتحليل الكيميائي والطيفي ومقارنتها مع المراجع العلمية فإنه سيستخدم في بحث آخر للاستفادة منه طبيياً.

### المراجع:

- [1]-Guzman Vazquez.C, Pina Barba.C, Munguia.N.2005- *Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes*, JUNIO, Mexico.p.284.
- [2]- Santos MH, de Oliveira M, de Freitas Souza P, Mansur HS, Vasconcelos WL. 2004- *Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process*, Mater Res, 7(4): 625-630.
- [3]- Manuel CM, Ferraz MP, Monteiro FJ. 2002-*Nanoapatite and microporous structures of hydroxyapatite*. Proceeding of the 17 th European Society of Biomaterials. Barcelona, Spain. T 153.
- [4]- Manuel CM, Ferraz MP, Monteiro FJ. *Synthesis of hydroxyapatite and tri calcium phosphate nanoparticles*.2003- Preliminary Studies. Key Eng Mater.; 240-242: 555-58.
- [5]- Chai CS, Ben-Nissan B. Bioactive. 1999-*nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings*. J Mater Sci: Mater Med, 10: 465-469.
- [6]- Manafi SA, Joughehdoust S. 2009-*Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application*. Iranian J Pharm Sci, 5(2): 89-94.
- [7]-Kimura I. *Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion*. 2007-Res .Lett Mater Sci, Article ID 71284: 1-4.
- [8]- Tas AC. 2000-*Synthesis of biomimetic hydroxyapatite powders at 37 degrees C in synthetic body fluids*. Biomaterials, 21: 1429-1438.

- [9]- Thamaraiselvi TV, Prabakaran K, Rajeswari S. 2006-*Synthesis of hydroxyapatite that mimic bone mineralogy*. Trends Biomater Artif Org, 19(2): 81-83.
- [10]- Shikhanzadeh M. 1998-*Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes*. J Mater Sci: Mater Med, 9: 67-72.
- [11]- J. D. Lee. 1991-*Concise Inorganic Chemistry*. fourth edition. Chapman &Hall. Educational Low priced books scheme. Printed and bound in -81- haracter. P 230.
- [12]- John A. Dean.1995- *Analytical Chemistry Handbook*. Mc graw-Hill, Inc. New York, San Francisco, London, Mexico city.P 3.56, 3.95.
- [13]- Gerold. Schwarzenbach, Hermann Flaschka. 1969- *Complexometric Titrations* second English edition H. M. N. H Traving. Methuen & Coltd. P 77-78, 173-175.
- [14]- R.A.DAY, JR, A.L.UNDERWOOD . 1991-*QUANTITATIVE ANALYSIS* - Sixth Edition. By Prentice – H all,Inc Asimon &Schuster Company.upper saddle River, New Jersey. Printed in the U.S.A .p.185-186.
- [15]- Jeffery G.H, Bassett.J,Mendham. J,Denney.R.C. 1989 – *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*.Longman scientific@Technical.Fifth Edition.p.485.
- [16]- Skoog. D. A, West. D. M , James holler. F 1988 *Fundamentals of Analytical Chemistry* Fifth Edition, New York .P 29, 33, 36, 76, 208-211
- [17]- Lambert. J. B, Shurvell. H. F, Lightner . D. A, Graham Cooks. R.1998 *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice – Hall, Inc. New Jersey .U.S.A. P 270
- [18]- Nayak.A.K. 2010 – *Hydroxyapatite synthesis methodologies: Anoverview*.Int. J. Chem Tech Res, Vol.2,No.2.Orissa,India.p.904.
- [19]- Eslamic.H. ,Solati-Hashjin.M. 2008 -*Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystals via chemical precipitation technique*.Iranian Journal of pharmaceutical sciences. 4(2).p.129,127.
- [20]- Byung-Hoon Kang, Su Chak Ryua, and Hong Chae Park.2012- *A study of the use of a hydroxyapatite and poly(methyl methacrylate) composite as a material for implants*.Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 13, No. 6, p792 .
- [21]- Pramanik, S., Agarwal, A.K., Rai, K.N., Garg, A. 2007- *Development of High Strength Hydroxyapatite by Solid State Sintering Process*. Ceramics International, 33, p.419-426.
- [22]- Ungureanu.d.n. 2002-*Investigation regarding structural characteristics of some ceramic powders heat-treated at low temperatures*. Romania.danungure anu @yahoo com.p.83
- [23]- Jaspal singh .Er, Ravinder pal singh .Er-2014-*Influence of aging time on structural properties of Nano-sized HAP particles derived from eggshells*. IJRMET , Vol 4,ISSUE2.India .p.39
- [24]-Guzman Vazquez .C, Pina Barba .C ,Munguia .N.2005-*Stoichiometric hydroxyapatite obtained by precipitation and sol gel processes*.JUNIO..Mexico.p.288.