



تحضير نانو هيدروكسي اباتيت باستخدام الموجات فوق الصوتية

إسماعيل خليل الخطيب* عمار محمد حمزة** عزالدين جمال عبدالجبار*

* جامعة الانبار - كلية العلوم

** الجامعة التكنولوجية - مركز بحوث النانو

الخلاصة:

تم تحضير نانو هيدروكسي اباتيت وذلك باستخدام التقنية الكيميائية الرطبة الترسيبية اذ تم التحضير باستخدام فوسفات الهيدروجين ثنائية الامونيوم $(NH_4)_2HPO_4$ و نترات الكالسيوم المائية $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. لقد استخدمت الامونيا المركزة لضبط الرقم الهيدروجيني للنظام عند $pH = 11$. استخدمت الموجات فوق الصوتية لتحضير نانو هيدروكسي اباتيت. اذ استخدمت الموجات فوق الصوتية بطاقات بزمن ثابت وطاقات مختلفة ان المسحوق المحضر لقد تم تشخيصه باستخدام تقنية الاشعة السينية وتم الكشف عن المجاميع الفعالة باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء وكان التشخيص العنصري قد تم قياس عناصره باستخدام اشعة السينية (EDS). وان حجم الجسيمات والمورفولوجية قد تم دراسته باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح الإلكتروني بين تكون جسيمات بشكل تكتلات نانوية وعندما تم معاملها المادة بموجات فوق الصوتية بطاقة 50 واط ولمدة 30 دقيقة اعطت احجام حبيبات بحدود 30 نانومتر وعندما تم معاملها بطاقة 40 واط ولمدة 30 دقيقة اعطت احجام حبيبات بحدود 50 نانومتر.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2017/4/11

تاريخ القبول: 2017/6/15

تاريخ النشر: 2018 / 6 / 22

DOI: 10.37652/juaps.2017.145237

الكلمات المفتاحية:

هيدروكسي اباتيت،
الطريقة الكيميائية الرطبة،
اشعة تحت الحمراء،
المجهر الماسح الإلكتروني.

المقدمة:

هيدروكسي اباتيت (HA) متكافئة حيوياً وفعالة عظمية وغير سامة ولا تسبب الالتهاب ونشطة بيولوجياً (أي انها تمتلك قدرة على تشكيل رابطة كيميائية مباشرة مع الانسجة الحية). (2) الهيدروكسي اباتيت يمكن ان تنتج من مصادر احيائية كثيرة مثل المرجان. (3) ان المسحوق النقي للهيدروكسي اباتيت هو ابيض اللون (4) والشكل السداسي لبلورات الهيدروكسي اباتيت يجعل الاباتيت مستقر كيميائياً و حرارياً. (5) تمتلك الخزفيات الحيوية لفوسفات الكالسيوم خواص ميكانيكية فقيرة التي لا تسمح باستخدامها بشكل سائب للتطبيقات الحاملة، مثل الأسنان الاصطناعية أو العظام او المفاصل. (6) واحدة من الأمور المقلقة بشكل كبير هو الكسر بسبب الصلابة المنخفضة. (7) ونتيجة لذلك أجريت دراسات شتى لتحسين الخواص الميكانيكية لمادة الهيدروكسي اباتيت المتكلس. (8) وتتضمن عملية التطوير تجهيز مسحوق بطرق وتقنيات تحضير جديدة واهمها تقنية النانو تكنولوجي لقدرتها على تحسين وتعديل كثير من خواص المواد ومن ثم يسهل استخدام كثير من المواد بتطبيقات متعددة وكبدائل لمواد غالية

هيدروكسي اباتيت معدن من معادن الفوسفات المتوافر طبيعياً، وهو شكل من أشكال أباتيت الكالسيوم. هيدروكسي اباتيت هي مادة كيميائية تشبه من ناحية التركيب الكيميائي والطور المادة العظمية في جسم الكائن الحي، (1) حيث ان العظم مكون من جزئين اساسيين اذ تتكون من جزء غير عضوي ممثل بمادة فوسفات الكالسيوم بشكل هيدروكسي اباتيت التي تمثل الجزء الصلب والجزء الآخر هو الكولاجين وهو الجزء البروتيني الذي يعطي مرونة للعظم حيث يحسن من مقاومته. من الناحية البيولوجية وجد ان له فعالية حيوية يجعل من سلوك هذا النوع من المواد السيراميكية يسرع من تكامل الاعضاء الصناعية المضافة الى الجسم الحي.

* Corresponding author at: College of Science, University of Anbar, Iraq;

E-mail address: iskhibkh@yahoo.com

دورق حجمي سعة (1000 مل) بإذابة (79.2 غم) من فوسفات ثنائي الأمونيوم الهيدروجينية في (1000 مل) من الماء المقطر فقد تم اكتمال الاذابة بالتحريك المستمر على جهاز المحرك لمدة 15 دقيقة لضمان الاذابة التامة او تكون محلولاً رائقاً، ثم تم ضبط الدالة الحامضية عند 11 ايضاً بإضافة الامونيا المركزة (NH₃). بعد ذلك تم وضع مادة نترات الكالسيوم المائية في سحاحة ومادة ثنائي فوسفات الأمونيوم في دورق مخروطي سعة (2000ml) مع تحريك سريع وقد تم إضافة مادة نترات الكالسيوم المائية ببطء على شكل قطرات الى محلول ثنائي فوسفات الأمونيوم يلاحظ تحول المحلول الرائق الى محلول ابيض اللون وبما ان الامونيا شديدة التطاير فقد تم مراقبه الدالة الحامضية باستمرار التفاعل وتعديلها⁽¹²⁾. بعد إتمام الإضافة تم ترك المادة في تحريك مستمر لمدة ساعة، بعد انتهاء عملية التحريك تم تصعيد المحلول باستخدام المكثف العاكس (Reflux) لمدة ساعة ونصف عند درجة حرارة 373 مطلقه وبذلك زادت نسبة الراسب الى الراشح وترك بعدها المحلول لمدة 24 ساعة لتحصل عملية (ageing) لنمو بلورات مادة الهيدروكسي اباتيت ثم تم معاملة المحلول بالموجات فوق الصوتية (Ultrasonic) باستخدام جهاز من نوع (Hielscher UP200ht). استخدمت طاقات مختلفة وزمن ثابت 30 دقيقة حيث تم تقسيم المحلول الى ثلاثة أجزاء حيث تم تعريض الجزء الاول الى موجات بطاقة 50 واط والجزء الثاني تم تعريضه لطاقة 30 واط والجزء الثالث لم يتم تعريضه للموجات فوق الصوتية.

- النتائج والمناقشة :

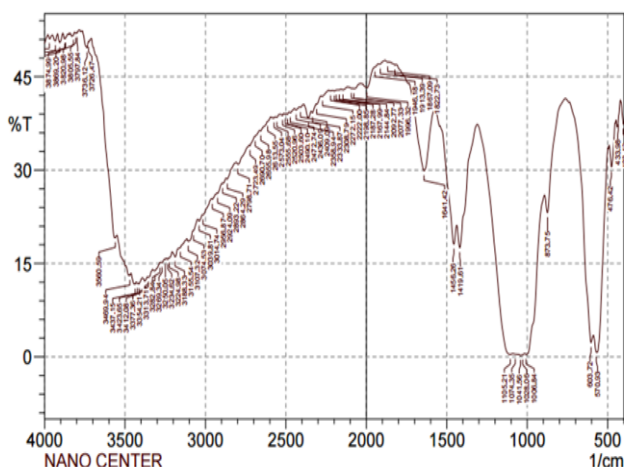
- تشخيص مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

تفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على المجاميع الفعالة function groups يمكن أن تسلك سلوكاً وكأنها كتل منفصلة وتعطي طيف امتصاص محدد لها . وهذه الحقيقة تمكننا من التعرف على عدد من المجموعات الفعالة المهمة في المركبات العضوية بواسطة مقارنة طيف المركب المجهول بأطياف المجموعات الفعالة. في الشكل (1-3) ظهور ذروة الامتصاص ضعيفة لأيونات الهيدروكسيل O-H في منطقة (3570.08cm⁻¹) وتكون حركة هذه الايونات بشكل اهتزاز إمتطاطي (Stretching vibration) وهذا ما أكدته دراسات سابقة اكدت ظهور حزمة (O-H) في هذه الحدود،⁽¹³⁾ حزمة الامتصاص التي تقع في

الاثمان وتعطي نتائج جيدة جدا ومن ثم تقلل من التكلفة في كثير من المواد والأجهزة التي تخدم الانسان والمجتمع معا. لقد قام الباحث (K.P. Sanosh) واصحابه في عام 2009 بتحضير نانو هيدروكسي اباتيت التي تحاكي n-HA التي في الأسنان من حيث التكوين والحجم حيث استخدمت تقنية (Sol-Gel) لتحضير نانو هيدروكسي اباتيت (n-HA) ان حجم البلورات التي حضرت كان بحدود 30 نانومتر، استخدمت (dihydrogen potassium و Calcium nitrate tetrahydrate) في التحضير واستخدام الماء المقطر كمذيب والامونيا كانت تستخدم لضبط الاس الهيدروجيني pH = 11 بعدها جفف الهلام عند 313 مطلقه والحرق بدرجات حرارة مختلفة تتراوح بين 743-1143 مطلقه⁽⁹⁾. وقام الباحث (Gréta Gergely) وجماعته في عام 2010 بتحضير نانو هيدروكسي اباتيت من المواد الخام الحياتية اذ تم إنتاج HA من قشور البيض المعاد تدويره ان مكونات التفاعل هي قشور البيض وحامض الفوسفوريك⁽¹⁰⁾. وقام الباحث (Arunseshan Chandrasekar) وجماعته في عام 2013 بتحضير وتشخيص نانو هيدروكسي اباتيت عن طريق تقنية (Wet-Chemical) حيث استخدموا كمواد أولية Calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO₃)₂.4H₂O) و tetrahydrate Diammonium hydrogen phosphate) وتم ضبط الرقم الهيدروجيني للنظام عند 10.8 وذلك باستخدام 0.1 مولاري من هيدروكسيد الصوديوم. ترك الخليط 24 ساعة حيث تكون راسب أبيض⁽¹¹⁾. والهدف النهائي من البحث هو التعرف على طريقة التحضير والشروط الأنسب لإنتاج مسحوق نانوي واضح المعالم لتشكيل الجسيمات.

- الجزء العملي:

في هذه الطريقة تم تحضير محلول بتركيز 1 مولاري من مادة نترات الكالسيوم المائية Calcium nitrate (Ca(NO₃)₂.4H₂O) tetrahydrate), في دورق حجمي سعة (1000 مل) فقد تم إذابة (236 غم) من المادة في (1000 مل) من الماء المقطر كمذيب إذابة تامة، ثم تم ضبط pH عند 11 بإضافة الامونيا المركزة (NH₃). وأيضا تم تحضير محلول بتركيز 0.6 مولاري من ثنائي فوسفات الأمونيوم (diammonium hydrogen phosphate (NH₄)₂HPO₄), في



الشكل 3. مطيافية FTIR لهيدروكسي اباتيت بدون معاملة بالموجات فوق الصوتية

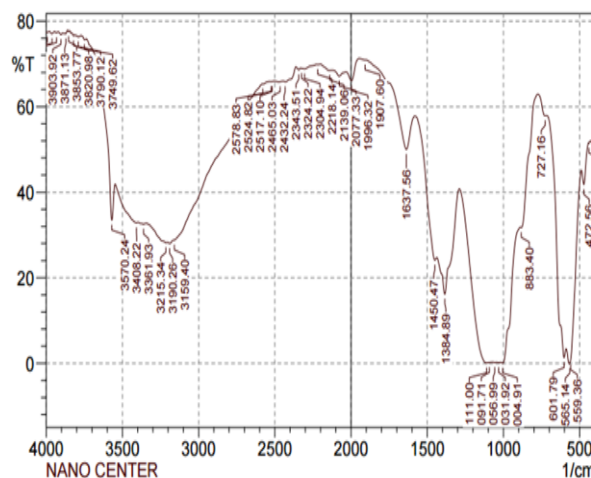
- تشخيص حيود الأشعة السينية (XRD)

لقد تم دراسة حيود الأشعة السينية XRD عند درجة حرارة الغرفة، استخدمت حزم أحادية الطول الموجي من طيف النحاس ذات الطول الموجي (1.54060) نانومتر عند تشغيل بفولتية (40) كيلوفولت وتيار (30) ملي امبير وسرعة المسح 1.2 ثانية وضمن المدى الزاوي Θ 2 من (20-80)، لقد تم دراسة حجم البلورات (crystallites size) لمسحوق نانو هيدروكسي اباتيت باستخدام معادلة رقم (1) المعروفة باسم معادلة ديبي-شيرر (Debye-scherre)، لقد تم دراسة القمة (002) من قمم الظاهرة في الشكل 4 فعند مقارنة احجام n-HA المحضرة بالطريقة الرطبة الترسيبية التي تم معاملتها بالموجات فوق الصوتية يلاحظ ان حجم البلورات X_s يصل الى 20 نانومتر عند معاملة المادة بموجات ذات طاقة بشدة 50 واط أما عند استخدام موجات بطاقة بطاقة 30 واط نجد ان الحجم يصل الى 32 نانومتر في حين عدم معالجة المادة بالموجات فوق الصوتية فان قيمة X_s تصل الى 41 نانومتر وهذا ما أكده الباحث Poinern⁽¹⁶⁾.

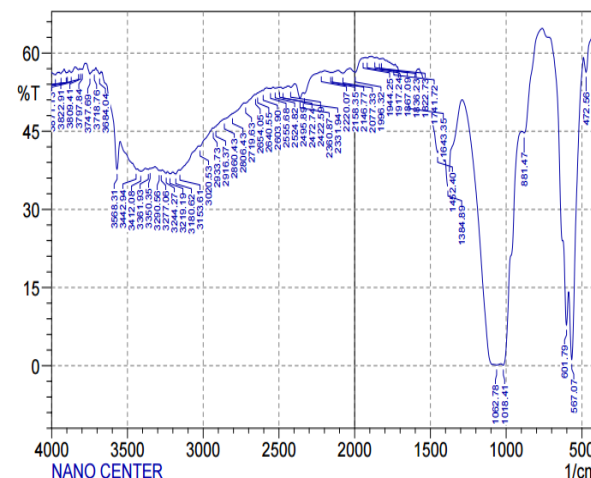
Debye-scherre equation

$$X_s = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

المنطقة (3412.08 cm^{-1}) تدل على امتصاص الماء من قبل مادة هيدروكسي اباتيت، اما مجموعة الفوسفات (PO_4) فإنها تظهر في مطيافية FTIR تتحرك حركتين، الحركة الأولى بشكل اهتزاز إمتطائي غير متماثل (Asymmetric stretching) بالنسبة O-P-O وتتراوح قمم هذا النوع من $1000-1050 \text{ cm}^{-1}$ (14) والحركة الأخرى تكون بشكل اهتزاز انحناء غير متماثل (Asymmetric bending) لقد ظهرت ذروة الامتصاصية لهذه المجموعة عند (569 cm^{-1}) وقد اكدت بحوث سابقة ان هذه الحركة تعطي امتصاصية عند اطوال موجية بحدود ($550-570 \text{ cm}^{-1}$).⁽¹⁵⁾

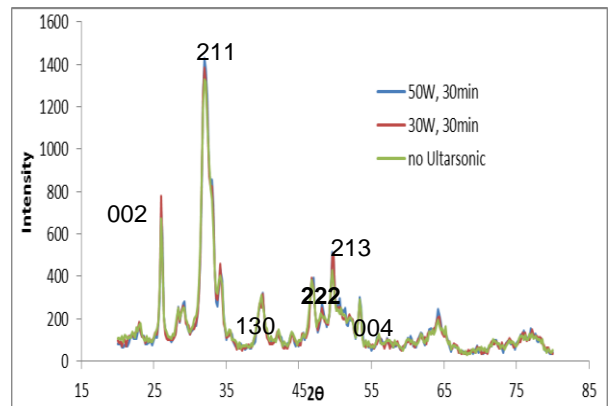
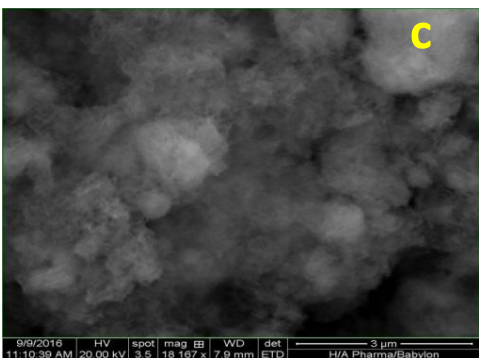
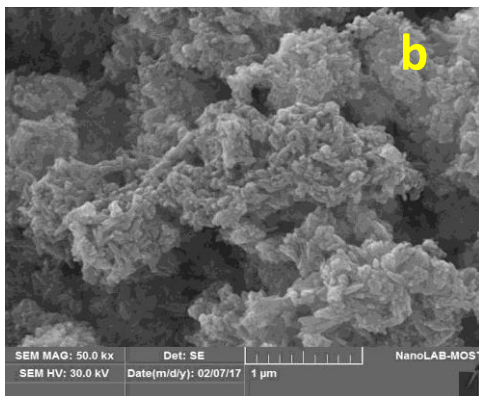
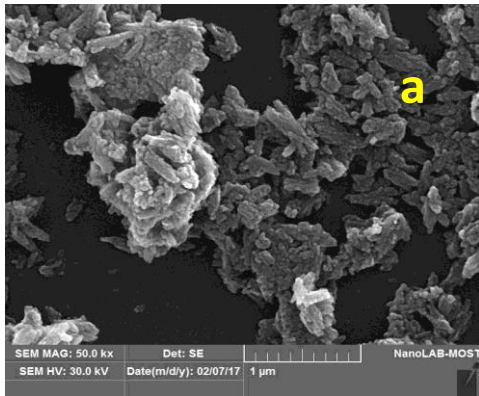


الشكل 1. مطيافية FTIR لهيدروكسي اباتيت بعد معاملتها بالموجات فوق الصوتية بطاقة 50 واط



الشكل 2. مطيافية FTIR لهيدروكسي اباتيت بعد معاملتها بالموجات فوق الصوتية بطاقة 30 واط

الشكل 5. صور SEM لمادة n-HA الحاضرة بالطريقة الرطبة الترسيبية وعند معاملة المادة بالموجات فوق الصوتية بطاقات مختلفة ($a=50$, $b=30$, $C=0$) واط



الشكل 4. مطيافيه XRD لمادة هيدروكسي اباتيت المحضرة بالطريقة الرطبة الترسيبية التي تم معاملةا بالموجات فوق الصوتية بطاقات مختلفة.

- المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة مورفولوجية هيدروكسي اباتيت النانوية. وبين الشكل 5 صور SEM كمستحضر هيدروكسي اباتيت النانوي حيث نلاحظ ان الجسيمات النانوية لمادة هيدروكسي اباتيت تشكلت بشكل تكتلات عند تحضيره بدرجة حرارة الغرفة ودرجة الحموضة $pH=11$ وحرقت تحت درجة حرارة 573 مطلقه بالطريقة الرطبة الترسيبية مع تغير معدل الطاقة فوق الصوتية المسلطة. عند دراسة المادة المحضرة بالطريقة الترسيبية الرطبة باستخدام المجهر الماسح فيلاحظ تكون تكتلات بشكل تجمعات لجسيمات كروية الشكل ولقد أكد ذلك فيراز وآخرون. (17)

عند دراسة المادة المحضرة بالطريقة الترسيبية الرطبة فقد اظهرت النتائج التي تم قياسها باستخدام برامج ملحقة ومدعمة مع جهاز المجهر الماسح الالكتروني (Internally supported software) ان الاحجام النانوية تزداد بزيادة تعرض المادة للموجات فوق الصوتية فعند تعريض المادة لموجات بطاقة 50 واط في الشكل 5 الصورة a تظهر لدينا احجام بحدود 30 نانومتر اما عند استخدام طاقة بحدود 30 واط فتعطي احجام بحدود 70 نانومتر.

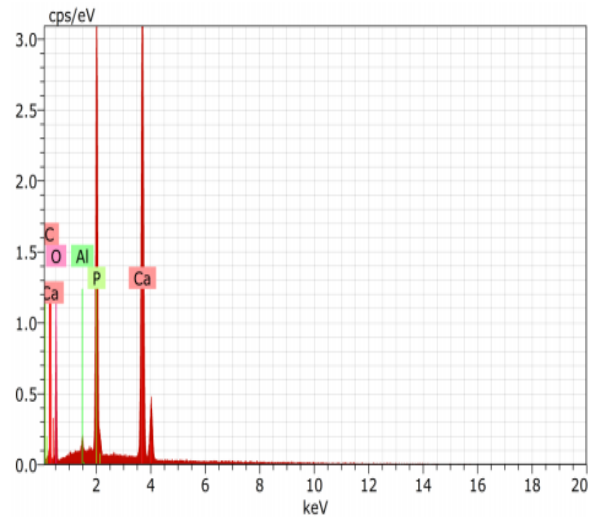
- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDS)

هي تقنية تحليلية استخدمت من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينة، وهي أحد أنواع مطيافية الأشعة السينية والتي يرمز لها EDS. يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الأشعة السينية، والتي تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادة العينة، مميزة للعناصر الموافقة في العينة، بالتالي

المصادر:

- 1- M. E. Pepla, M. L. Kostantinos, D. G. Palaia, D.G. Tenore and D. G. Migliau, "Nano-hydroxyapatite and its applications in preventive, restorative and regenerative dentistry: a review of literature", Ann Stomatol (Roma), Vol. 5(3), 108–114 (2014).
- 2- J. Currey, "Biomaterials: sacrificial bonds heal bone", Nature, Vol.414, 699 – 708 (2001).
- 3- H. Aoki, "Medical applications of hydroxyapatite", Ishiyaku, Euro America, Tokyo, (1994)
- 4- U. Ripamonti, J. Crooks, L. Khoali, L. Roden, Biomaterials 30, 1428, (2009).
- 5- M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens and W. E. Brown, "The crystal structure of $-Ca_3(PO_4)_2$, Acta Crystallographica", B33: 1325 -1333, (1977).
- 6- W. Linhart, D. Briem, M. Amling, J.M. Rueger and J. Windolf, "Mechanical failure of porous hydroxyapatite ceramics 7.5 years after implantation the proximal tibia", Unfallchirurg, Vol. 107, 154-157 (2004).
- 7- G. Muralithran and S. Ramesh, "The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite", Ceramics International, Vol. 26, 221 – 230 (2000).
- 8- T. Kokubo, H. Kim and M. Kawashita, "Novel bioactive materials with different mechanical properties", Biomaterials, Vol. 24, 2161 – 2175 (2003).
- 9- K.P. Sanosh, M. C. Chub, B. ishnan, Y.Lee, T.N. Kim and S. Cho, "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition", Current Applied Physic, Vol. 9 (6), 1459–1462 (2009).
- 10- G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, L. Illés, L. A. Tóth, Z. E. Horváth, J. Mihály and C. Balázs, "Nano-hydroxyapatite preparation from biogenic raw materials", Cent. Eur. J. Chem., Vol. 10, 375–381 (2010).
- 11- A. Chandrasekar, S. Sagadevan and A. Dakshnamoorthy, "Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique", International Journal of Physical Sciences, Vol. 8(32), 1639-1645 (2013).
- 12- V. P. Orlovskii, V. S. Komlev and S. M. Barinov, "Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based

يمكن معرفة التركيب⁽¹⁸⁾. بتعبير آخر، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، ومن ثم فإن له مجموعة قمم مميزة في طيف الأشعة السينية⁽¹⁸⁾. من أجل التحقق من وجود العناصر المكونة لمادة الهيدروكسي اباتيت ودراسة النسبة المئوية (%W) لها تم إجراء تحليل (EDS) على عينات مسحوق n-HA. فقد ظهرت النسب المئوية للعناصر المكونة لمادة هيدروكسي اباتيت المحضرة بالطريقة الرطبة في الشكل 6 (Wet) (O=4,6%, (P=28%), (Ca=42%) (Chemical) وكانت نسبة (Ca/P=1.5).



[wt. %]		
Ca	20 K-series	47.17
P	15 K-series	32.13
Al	13 K-series	13.61
O	8 K-series	5.17
C	6 K-series	1.92
Total:		100.00

الشكل 6. مطيافية EDS لمادة هيدروكسي اباتيت المحضرة بالطريقة الرطبة الترسيبية

الاستنتاجات:

تم تحضير مادة نانو هيدروكسي اباتيت باستخدام الموجات فوق الصوتية لكونها طريقة سهلة ومجدية اقتصاديا . وكذلك إمكانية إنتاج كميات كبيرة من مادة نانو هيدروكسي اباتيت بفترات زمنية قصيرة. ان المسحوق المكون ذات احجام نانوية جيدة.

- nanohydroxyapatite synthesized by molten salt method”, *Spectrochimica Acta*, 77 545–547, (2010).
- 16- G. Poinern, R. Brundavanam, X. T. Le, S. Djordjevic, M. Prokic and D. Fawcett, “Thermal and ultrasonic influence in the formation of nanometer scale hydroxyapatite bio-ceramic”, *International Journal of Nanomedicine*, (2011).
- 17-M. Ferraz, F. Monteiro and C. Manue, “Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies”, *J. Appl. Biomater. Biomech.* Vol. 2, 74-80 (2004).
- 18- J. Goldstein, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, Springer. ISBN 978-0-306-47292 (2003).
- Ceramics”, *Inorganic Materials*, Vol. 38(10), 973–984 (2002).
- 13- A. Chandrasekar, S. Sagadevan and A. Dakshnamoorthy, “Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique”, *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 8(32), 1639-1645 (2013).
- 14-J. Venkatesan, B. Lowe, P. Manivasagan, K.Kang, E. P. Chalisserry, S. Anil and D. G. Kim, “Isolation and Characterization of Nano-Hydroxyapatite from Salmon Fish Bone”, *Materials*, Vol. 8, 5426-5439 (2015).
- 15-D. Gopi, J. Indiraa, L., S. Kannand and J.M. Ferreira, “Spectroscopic characterization of

Nano-hydroxyapatite formation by using ultrasonic

Ismail K. Al-Khateeb Ammar M. Hamza Ezalden J. Abduljabar

Email: iskhibkh@yahoo.com

Abstract

Hydroxyapatite nanoparticles were synthesized, using a wet chemical technique from diammonium hydrogen phosphate and calcium nitrate tetrahydrate precursors, Ammonia used in control of the acidic function at 11. The use of ultrasound to study the impact on the particle sizes. The prepared powder was used for further characterization. The prepared Nano-hydroxyapatite powder was characterized for phase composition, using X-ray diffraction elemental dispersive X-ray and Fourier transform infrared spectroscopy. The elemental compositions of the Nano-hydroxyapatite were analyzed. The particle size and morphology were studied using the scanning electron microscope (SEM), The scanning electron microscope are among the particles are bacilli, where he was treated article ultrasound waves 50 watt gave sizes up to 30 nm, and when it was treated card 40 watts gave sizes up to 50 nm.