

# مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

بوضياف وريدة- بوخلط وفاء

يوم: 2021/06/24

## تحضير الهيدروكسيباتيت بطريقتين

### لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة بسكرة	أستاذ مساعد أ	محمد سليمانني
مشرفا	جامعة بسكرة	أستاذ محاضر ب	نوال بن يحي
ممتحنا	جامعة بسكرة	أستاذ مساعد أ	منصورة منصر

السنة الجامعية : 2020-2021



## شكر و عرفان

نشكر الله ونحمده حمدا كثيرا مباركا على هذه النعمة الطيبة والنافعة نعمة العلم والبصيرة.

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على اشرف الأنبياء والمرسلين سيدنا محمد وعلى اله وصحبه

ومن تبعهم بإحسان إلى يوم الدين، وبعد.....

فإننا نشكر الله تعالى على فضله حيث أتاح لنا انجاز هذا العمل بفضله، فله الفضل أولا وأخرا.

نتقدم الشكر إلى أهل الفضل لفضلهم و جهدهم ونعترف لهم بحقهم لقوله صلى الله عليه وسلم "لا يشكر الله من لا يشكر الناس"

نتقدم بالشكر الجزيل بكل ماتحملة هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام والامتنان الكبير للأستاذة

**نوال بن يحيى** على إشرافها على هذا البحث وتتبعها المستمر لنا في سبيل انجاز هذا البحث

كما نقدم بالشكر و التقدير إلى أساتذة أعضاء لجنة المناقشة لقبولها مناقشة مذكرتنا وهم:

الأستاذة **منصورة منصر** والاستاذ **محمد سليمانى**

كما نتقدم بالشكر و التقدير والاحترام إلى الأستاذ **عبد الله عطاى** عميد كلية العلوم الدقيقة

و علوم الطبيعة و الحياة على ما قدمه لنا من مساعدة

كما نتقدم بالشكر و التقدير و الاحترام بكل ما تحمله هذه الكلمة من تقدير إلى الأستاذ **نور الدين اوحباب**

على نصائحه وتوجيهاته القيمة لنا ومساهمته في رفع معنوياتنا دائما

كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى مسؤول مخبر الكيمياء على ترحيبهم و مساعدتهم لنا

على اقتناء المواد الكيميائية و مختلف الأجهزة التي استخدمناها في تجاربنا .

كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى مخابر البحث العلمي خاصة مخبر الفيزياء الفوتونية و المواد

النانومترية المتعددة الخدمات تحت إشراف الأستاذ **محمد توفيق سلطاني**

كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى صديقتي **فاطمة الزهراء** على كل ما قدمته لنا من مساعدة.

كما نتقدم بالشكر والتقدير إلى جميع الأساتذة اللذين درسونا خلال مشوارنا الجامعي

في الأخير نشكر كل من ساهم في هذا العمل سواء من قريب أو بعيد حتى ولو بكلمة طيبة أو ابتسامة عطرة.

## الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

بسم الله وبسم الرحمن، بسم الكريم المنان، بسم الذي خلق وأكرم الإنسان، بسم الله الذي انعم علينا بالعلم والإيمان،

أخلص نيّتي و أهدي عملي، إليك ربي يمن بذكرك يطمئن قلبي

أتقدم بإهداء ثمرة جهدي المتواضع هذا

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من تسعد عيني برؤيتهما و تشتاق أذني لسماع صوتهما و يفرح قلبي بقربهما

إلى من قال الله فيهما(وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغير)... إلى من قرن الله طاعته بالإحسان إليهما

إلى من تعجز الكلمات عن وصفهما... إلى روح أبي وأمي الطاهرة

و أدعو من الله ان يتغمدهما برحمته الواسعة وان يسكنهما فسيح جناته

0 إلى إخوتي الين لم يبخلوا عليا بعطائهم بعد الوالدين **الجمعي و سليم** والى زوجاتهم و أبنائهم

إلى أخواتي **تركية و سمية و صليحة و توتة و يمينة و فتيحة** و أزواجهم و أبنائهم

إلى أعمامي و أبنائهم و أخوالي و أبنائهم و خالاتي و أبنائهم إلى روح عمتي فاطمة و أجدادي الطاهرة

إلى من جمعت مجموعة الأوراق المبعثرة في شكل مذكرة الأستاذة **نوال بن يحيى** وأيضا إلى الأستاذ

**عبد الله عطاف** جزاه الله خيرا على مجهوداته التي بذلها معي

إلى رفيقاتي دربي في مشواري الجامعي **سعاد، فاطمة الزهراء، رميسة، منال، سلاف**

**فاطمة، شروق، مروى، رانيا، نسرين، وهيبه، نصيرة.**

إلى كل من نسيهم قلبي..... ولم ينسهم قلبي..... ومن خط اسمه على خارطة دربي...

إلى جميع من جمعتني بهم مقاعد الدراسة الجامعية دفعة فيزياء 2021

## الإهداء

لا استطيع أن أقول لك شكرا فهي تقال إلا في نهاية الأحداث وأنا أرى نفسي دائما في البداية ،

إلى الذي منني كل ما يملك ... ولم يأخذ جهدا في تقديم الدعم لي ... ماديا

ومعنويا ونفسيا حتى كنت نباتا استوى على سوقه بإذن الله ... وكنت الزرع

الذي يعجب الزراع نباته

وسر نجاحي ونور دربي ... والدي

إلى نبع المحبة و الحنان والوفاء وأعلى ما أملك

يا نور عيني ومنهجة الفؤاد

إلى من أشتاق إلى رؤيتها ... والدتي الحبيبة

إلى من أحن وأشتاق إليهم دائما ...

إلى منهم عزوتي وسندي في الحياة ... إخواني

إلى من كانوا لي أوفياء ... أصدقائي و أحبائي جميعا

إلى من ساهم في انجاز هذا العمل المتواضع

وفاء

## الفهرس

	الفهرس
I	قائمة الأشكال
IV	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة
	<b>الفصل الأول</b>
3	1.I. مقدمة
3	2.I. نبذة تاريخية حول الأباتيت
4	3.I. تعريف الهيدروكسيباتيت
4	4.I. التركيب البلوري
5	5.I. تموضع ذرات الهيدروكسيباتيت في الخلية
7	6.I. خصائص الهيدروكسيباتيت
7	7.I. الاستقرار الحراري
7	8.I. الاستقرار الكيميائي
7	9.I. تعريف الإمتزاز
8	10.I. تراكيب مختلفة من الهيدروكسيباتيت
9	11.I. طرق تحضير الهيدروكسيباتيت
9	1.11.I. طريقة محلول/هلام sol-gel
9	2.11.I. طريقة التجفيف
10	3.11.I. الطرق الرطبة
10	4.11.I. طريقة التركيب المائي الحراري
10	5.11.I. طريقة الترسيب
11	12.I. التوليف من المصادر الحيوية
10	13.I. مثال: إنتاج الهيدروكسيباتيت من قشور البيض

12	14.I. مجالات استعمال الهيدروكسيباتيت
12	1.14.I. في مجال الطب الحيوي
12	2.14.I. طب الأسنان
13	3.14.I. طب العظام
13	4.14.I. تصفية المياه
14	15.I. تطبيقات أخرى
14	1.15.I. تطبيقات التحفيز
14	2.15.I. تطبيقات كيميائية أخرى
14	3.15.I. المجال الصناعي
15	16.I. توصيف الهيدروكسيباتيت
15	1.16.I. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه للهيدروكسيباتيت
15	2.16.I. طيف حيود الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت DRX
	<b>الفصل الثاني</b>
18	1. II. مقدمة
18	2.II. المواد والمحاليل المستعملة
18	1.2.II. هيدروكسيد الكالسيوم
19	2.2.II. حمض الفوسفوريك
20	3.2.II. صبغة ازرق المثيلين
21	4.2.II. خصائصها الفيزيائية والكيميائية
21	3.II. طريقة تحضير المادة الأولية
21	1.3.II. الطريقة الأولى لتحضير الهيدروكسيباتيت
22	2.3.II. الطريقة الثانية لتحضير الهيدروكسيباتيت
23	3.3.II. المعالجة الحرارية
23	1.3.3.II. التجفيف
24	2.3.3.II. التكليل
24	4.II. تحليل صبغة ازرق المثيلين بواسطة تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية
25	1.4.II. استعمالات الهيدروكسيباتيت في تصفية المياه الملوثة
26	5.II. الأجهزة المستعملة
26	1.5.II. التحليل باستعمال الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR

26	1.1.5.II. مبدأ التشغيل
27	2.1.5.II. طريقة تحضير العينة HAp لدراستها في جهاز FTIR
27	2.5.II. التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية UV.Vis
28	2-1-6-II- مبدأ حيود الأشعة السينية
29	3-1-6-II-المستويات الشبكية
29	4.1.6.II.قانون براغ
30	5-1-6-II-جهاز انعراج الأشعة السينية
<b>الفصل الثالث</b>	
33	1.III. المقدمة
33	1.III. الهدف من الدراسة
33	2.III. توصيف الهيدروكسيباتيت
33	1.2.III. بواسطة طيف تحت الحمراء باستخدام محول فورييه (FTIR)
34	2.2.III. بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX)
37	3.III. استعمال الهيدروكسيباتيت في تصفية المياه
38	1.3.III. معايرة محلول أزرق المثلين
39	2.3.III. نتائج الإمتزاز بواسطة الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية
45	الخاصة العامة
47	الملحق
51	المراجع



## قائمة الأشكال

## -الفصل الأول-

5	الشكل 1.I. البنية البلورية للهيدروكسيباتيت
6	الشكل 2.I. موضع ذرات الهيدروكسيباتيت في الخلية
6	الشكل 3.I. يوضح البدائل الممكنة في بنية الهيدروكسيباتيت
8	الشكل 4.I. رسم مبسط لعملية الإمتزاز
8	الشكل 5.I. تراكيب مختلفة من الهيدروكسيباتيت
9	الشكل 6.I. طريقة سائل/هلام sol-gel
9	الشكل 7.I. طريقة التجفيف
10	الشكل 8.I. طريقة التركيب المائي الحراري
11	الشكل 9.I. مراحل إنتاج الهيدروكسيباتيت بتقنية الترسيب
11	الشكل 10.I. التوليف من المصادر الحيوية
12	الشكل 11.I. تصنيع الهيدروكسيباتيت من قشور البيض
13	الشكل 12.I. تأثير الهيدروكسيباتيت على الأسنان
15	الشكل 13.I. طيف الأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فوربييه للهيدروكسيباتيت
16	الشكل 14.I. طيف حيود الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت

## -الفصل الثاني-

18	الشكل 1.II. مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم
19	الشكل 2.II. (أ) بنية هيدروكسيد الكالسيوم و (ب) شكل مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم
19	الشكل 3.II. محلول حمض الفوسفوريك
20	الشكل 4.II. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لحمض الفوسفوريك
20	الشكل 5.II. الصيغة الكيميائية لأزرق المثيلين
22	الشكل 6.II. خطوات التحضير بالطريقة الأولى
23	الشكل 7.II. خطوات التحضير بالطريقة الثانية
23	الشكل 8.II. فرن FN 400
24	الشكل 9.II. فرن NABERTHERM
24	الشكل 10.II. تحضير محلول أزرق المثيلين القياسي
26	الشكل 11.II. المحاليل المحضرة لتصفية المياه الملوثة بصبغة أزرق المثيلين.
27	الشكل 12.II. جهاز مطيافية الامتصاص للأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فورييه
27	الشكل 13.II. مراحل تشكيل القرص
28	الشكل 14.II. جهاز التحليل الطيفي UV-VIS
28	الشكل 15.II. رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة
29	الشكل 16.II. رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية
30	الشكل 17.II. رسم توضيحي لحيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة
30	الشكل 18.II. يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية
31	الشكل 19.II. جهاز إنعراج الأشعة السينية DRX المستخدم

## -الفصل الثالث-

34	الشكل 1.III. التحليل الطيفي لأشعة تحت الحمراء (FTIR) Hap بعد المعالجة الحرارية عند $100^{\circ}\text{C}$ , $900^{\circ}\text{C}$ .
35	الشكل 2.III. مخطط انعراج الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت HPC عند $900^{\circ}\text{C}$ و $100^{\circ}\text{C}$ .
36	الشكل 3.III. حيود الأشعة السينية لعينتان (Hap) ملبدتان عند درجة حرارة $1200^{\circ}\text{C}$
36	الشكل 4.III. حيود الأشعة السينية لعينة (Hap) ملبد عند $1100^{\circ}\text{C}$ و $1200^{\circ}\text{C}$ و $1300^{\circ}\text{C}$

	°C لمدة ساعتين
37	الشكل. III.5 مخطط انعراج الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت المحضر بطريقة HPN عند 100 °C و 900 °C
38	الشكل. III.6 منحنى معايرة صبغة BM
39	الشكل. III.7 طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لإمتزاز صبغة BM من طرف HPN
40	الشكل. III.8 طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لإمتزاز صبغة BM من طرف HPC
42	الشكل. III.9 تغيرات امتصاصية كل من HPN, HPC بدلالة تركيز HP في المحلول.
42	الشكل. III.10 تغيرات التركيز عند التوازن Ce بدلالة تركيز HP في المحلول
43	الشكل. III.11 تغيرات المردود % R بدلالة تركيز الهيدروكسيباتيت في المحلول

## قائمة الجداول

### -الفصل الأول-

4	جدول 1.I يبين أبعاد الخلية الأولية لمختلف الأباتيت
---	--

### -الفصل الثاني-

21	الجدول 1.II. بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لازرق المثيلين
25	الجدول 2.II. يمثل المحاليل الحضرة لتصفية المياه الملوثة بصبغة ازرق المثيلين.

### -الفصل الثالث-

38	الجدول 1.III. قيمة الطول الموجي الأعظم لصبغة BM
38	الجدول 2.III. نتائج تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV.Vis) لمحاليل الصبغة (BM)
40	الجدول 3.III. تركيز الإمتزاز الناتج $C_a$ من أجل قيم مختلفة للهيدروكسيباتيت HPN و HPC
41	الجدول 4.III. يوضح تركيز HP والتركيز عند التوازن ( $C_e$ ) والمردود (R%)

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

في السنوات 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 الهامة (القابلة الحيوية biocompatible، الفعالية الحيوية bioactive والقدرة على تشكيل روابط مع العظام) وهي تعتمد بالأساس على فوسفات الكالسيوم الثلاثية:

TCP ذات الصيغة الكيميائية: TCP) :  $(Ca_3(PO_4)_3)$  هيدروكسيباتيت (HYDROXYAPATITE) HP ذو الصيغة  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  الذي يستخدم بكثرة في عمليات ترميم وملء وتطويل وإعادة بناء النسيج الحيوي المتضرر، حيث يمتلك تركيب كيميائي مشابه كثيرا للتركيب الكيميائي للنسيج المتمعدن للفقاريات وللطور المعدني لعظم الأسنان، إضافة إلى استعماله في تصفية المياه الملوثة.

يعتبر تحضير المركب الكيميائي هيدروكسيباتيت HP من المواضيع الهامة جدا في الوقت الحاضر من الناحيتين الاقتصادية والتطبيقية. ويحضر إما من مصدر طبيعي كالعظام والمرجان أو من قشور البيض أو في المختبر من تفاعلات كيميائية وبطرائق عدة نذكر منها: تقنية الترسيب (precipitation technique)، طريقة الهلام/ سائل (sol-gel approach)، التقنية الحرارية المائية (hydrothermal technique)، تقنية المستحلب المتعددة (emulsion technique multiple)، تقنية الترسيب الجزيئية الحيوية (biomimetic deposition technique)، تقنية الترسيب الكهربائي (electrodeposition technique) وتعتبر عملية التحضير المعتمدة على موارد طبيعية حيوية نقية وذات كلفة اقتصادية من العوامل الهامة في الوقت الحاضر [1]

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير الهيدروكسيباتيت بطريقتين مختلفتين HPN و HPC. ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول مختلفة: في الفصل الأول سوف نقدم دراسة عامة حول مركب الهيدروكسيباتيت وبنيته البلورية ومجال استعمالاته وطرق تحضيره، أما الفصل الثاني سيخصص للطرق التجريبية المستخدمة في تحضير الهيدروكسيباتيت ولمحة عامة عن طرق التوصيف المستخدمة في هذا العمل وهي: تقنية حيود الأشعة السينية (DRX) مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. أما الفصل الثالث سيخصص للنتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها من خلال توصيفها بواسطة تقنيات (DRX .FTIR. UV-VIS) ومناقشتها.

## الفصل الأول

# عموميات عن الهيدروكسيباتيت

## 1.I. مقدمة

يتم استخدام أنواع مختلفة من الأباتيت حاليًا في الكثير من المجالات، من بين تطبيقات هذه المادة المكونة أساسًا من الفوسفات و الكالسيوم والتي لا تشكل خطرا على البيئة، في المجال الطبي لأن لها نفس التركيبة الكيميائية للهيكل العظمي. كما أنها تستعمل في تثبيت النفايات ذات طبيعة مختلفة : (كاتيونات معدنية ، مواد عضوية...) أين أنجز عدد كبير من الدراسات حول الإمتزاز (adsorption) أو الامتصاص الكيميائي للمعادن الثقيلة الموجودة في النفايات السائلة بواسطة الأباتيت .

## 2.I. نبذة تاريخية حول الأباتيت

الأباتيت - فوسفات الكالسيوم - الهيدروكسيباتيت هي أسماء لفوسفات الجير الطبيعي. وهي معادن من الصخور البركانية الموجودة بكثرة في الطبيعة [2]. مصطلح الأباتيت ابتكره فيرنر عام 1808 ، مشتق من الكلمة اليونانية "أباتاين" التي تعني "خداع" [3]. الصيغة العامة تكون من الشكل:  $(XO_4)_2Y_2M_{10}$  حيث يمثل M عموماً معدن ثنائي التكافؤ ( $Ca^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, \dots$ ) و  $XO_4$  معدن ثلاثي التكافؤ ( $AsO_4^{3-}, Vo_4^{3-}, MnO_4^{3-}, Po_4^{3-}, \dots$ ) و Y معدن أحادي التكافؤ ( $F^-, OH^-, Cl^-, Br^-$ ) [4] [5].

و عليه يمكن أن نطلق تسمية الأباتيت على عدة مركبات مختلفة نلخصها في الجدول 1.I.



جدول 1.I يبين أبعاد الخلية الأولية لمختلف الأباتيت [6]

أبعاد الخلية الأولية		الاباتيت
تجريبية	محسوبة	
مجموعة التناظر $P6_3/m^2$ $a=b=9.398 \text{ \AA}$ $c=6.878 \text{ \AA}$	مجموعة التناظر $P6_3/m$ $a=b=9.06 \text{ \AA}$ $c=6.84 \text{ \AA}$	FA(Fluorapatite)
مجموعة التناظر $P6_3/m^2$ $a=b=9.628 \text{ \AA}$ $c=6.764 \text{ \AA}$	مجموعة التناظر $P6_3$ $a=b=9.25 \text{ \AA}$ $c=6.79 \text{ \AA}$	CA(Chlorapatite)
مجموعة التناظر $P6_3/m^2$ $a=b=9.422 \text{ \AA}$ $c=6.885 \text{ \AA}$	مجموعة التناظر $P6_3$ $a=b=9.11 \text{ \AA}$ $c=6.86 \text{ \AA}$	HA(Hydroxyapatite)
مجموعة التناظر $P6_6^{10}$	مجموعة التناظر $P6_6$ $a=b=9.06 \text{ \AA}$ $c=6.73 \text{ \AA}$	CA(Oxyapatite)
	مجموعة التناظر $P_3/m$ $a=b=9.10 \text{ \AA}$ $c=6.82 \text{ \AA}$	فراغ

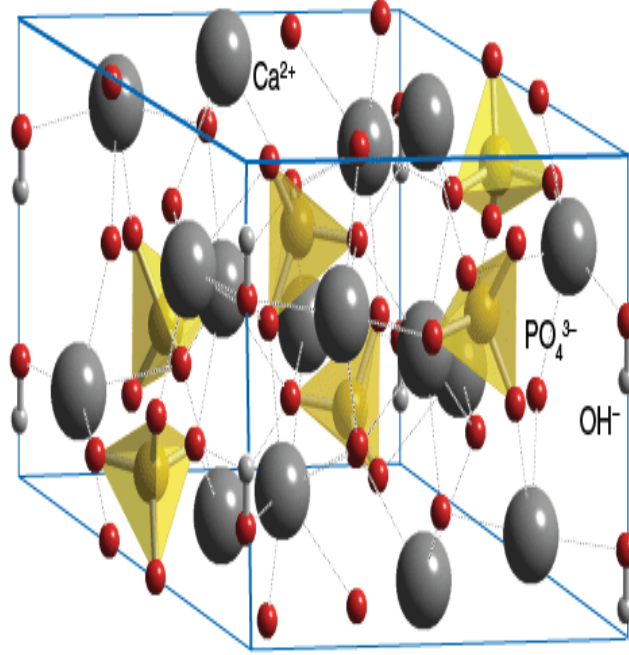
## 3.I تعريف الهيدروكسيباتيت

الهيدروكسيباتيت (HAP) يحمل الصيغة الكيميائية  $Ca_{10} (PO_4)_6 OH_2$  والنسبة الذرية النظرية  $\frac{Ca}{P} = \frac{10}{6}$  أي 40.3 % كالسيوم و 18.4 % فسفور. يعتبر من بين المواد الغير عضوية المهمة جدًا في علم الأحياء والكيمياء [7]. فهو أكثر فوسفات الكالسيوم البلورية شيوعًا والمكون المعدني الأساسي للعظام، مينا وعاج الأسنان.

## 4.I التركيب البلوري

بشكل عام ، يتبلور الهيدروكسيباتيت في نظام سداسي ، مع مجموعة فضاء التماثل  $P6_3/m$  والمعالم البلورية التالية [8]:

$$a = b = 9,418 \text{ \AA} \quad c = 6,884 \text{ \AA} \quad \beta = 120^\circ \quad \text{وحجم } 530.14 \text{ \AA}^3$$



الشكل 1.1. البنية البلورية للهيدروكسيباتيت

### 5.1. تموضع ذرات الهيدروكسيباتيت في الخلية

❖ موقع ذرات الكالسيوم العشر:

- تحتل أربع ذرات : موقعان ( I ) Ca، اثنتان منها عند  $z = 0$  والأخرى عند  $z = 0.5$ . وبالتالي فإنها تشكل الأعمدة الموازية لـ  $c$ ، على التوالي في  $x = 1/3, y = 2/3$  و  $x = 2/3, y = 1/3$ .
- تحتل الذرات الست الأخرى موقع (Ca II) وتشكل مثلثات عند  $z = 1/4$  والأخرى في  $z = 3/4$ .

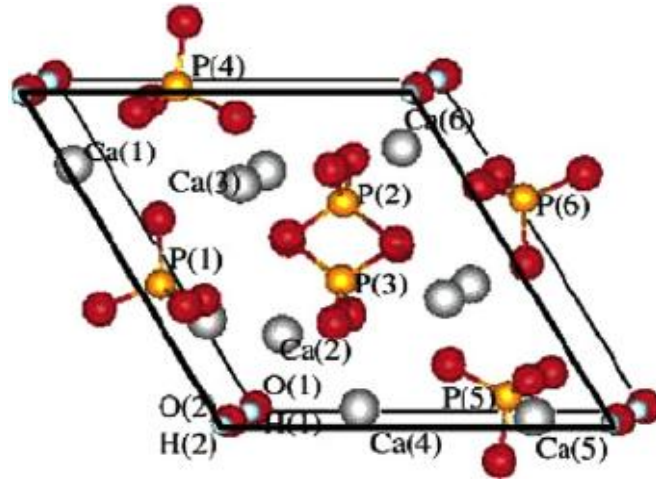
❖ موقع أيونات الهيدروكسيد:

يتم ترتيبها في عمود على المحور موازيًا لـ  $c$  عند  $x = 0$  و  $y = 0$  و  $z = 1/4$  و  $z = 3/4$

❖ مواقع أيونات الفوسفات:

تقع على رباعي السطوح من المستوى  $z = 1/4$  إلى المستوى  $z = 3/4$ . هذا هو النمط الذي يعطي

استقرار الهيدروكسيباتيت [9] [10]



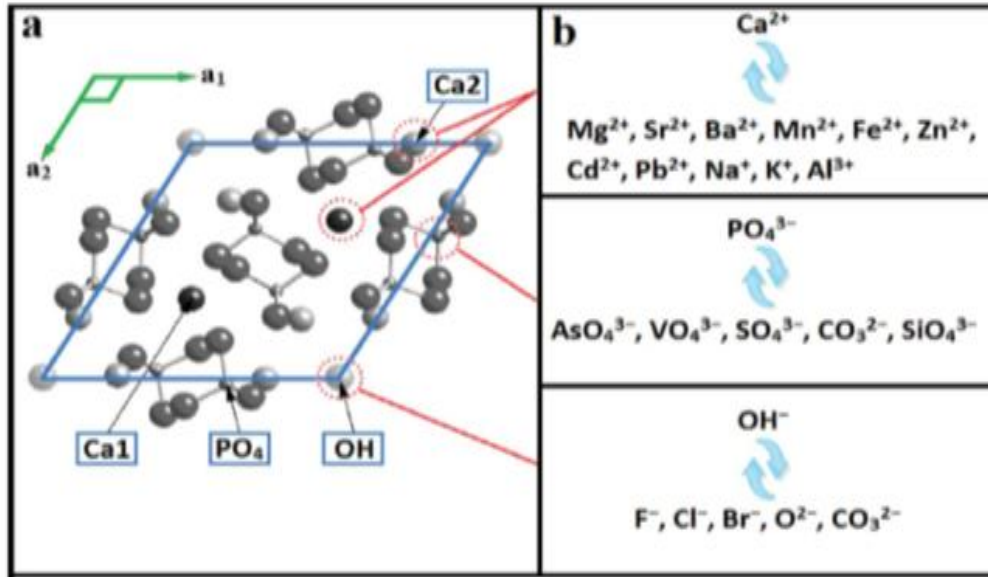
الشكل 2.I موضع ذرات الهيدروكسيباتيت في الخلية

تتمن أهمية هذه المواقع خاصة في السلوك الفيزيو-كيميائي للهيدروكسيباتيت ،وذلك لقدرته على تحفيز التبادلات الأيونية. في الحقيقة تتمتع الايونات  $\text{OH}^-$  بحركية كبيرة وبالتالي يمكنها أن تعوض بسهولة :

- بايونات أحادية التكافؤ ( $\text{F}^-$  أو  $\text{Cl}^-$ )

-أو بايونات ثنائية التكافؤ ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) هناك أيضا تعويضات ممكنة في مواقع  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ )

-أيضا في المواقع  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{CO}_3^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}$ ) [11].



الشكل 3.I يوضح البدائل الممكنة في بنية الهيدروكسيباتيت

**6.I. خصائص الهيدروكسيباتيت**

يعتبر الهيدروكسيباتيت من اقرب الصيغ الكيميائية لصيغة العظم، مما يجعله من أفضل المواد المستعملة في عملية تعويض وتصلح العظام التالفة. و ذلك لما يتميز به من خصائص نذكر منها ما يلي [12].

- منسجم حيويًا: حيث أننا لا نلاحظ أي تسمم أو التهاب في الوسط الموضوع فيه.
- نشط حيويًا: أي أنه يبدأ في التفاعل (خلق روابط) مع الوسط المحيط.
- نسبة Ca/P (1.67) فيه قريبة من تلك الخاصة بالعظام.
- مميزاته معرفة بمورفولوجيته و حجم حبيباته و نفاوته و بنيته.

**7.I. الاستقرار الحراري**

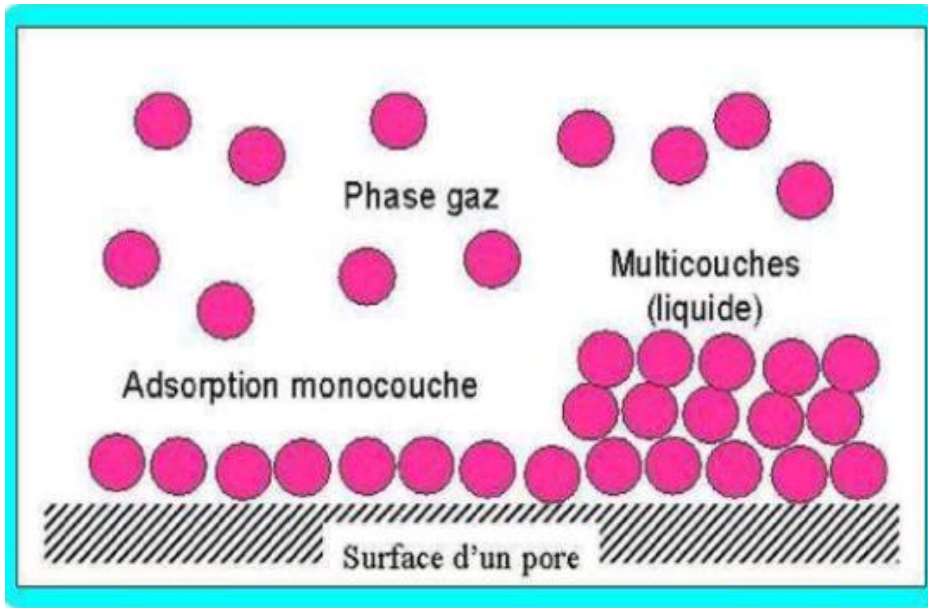
الهيدروكسيباتيت مستقر ديناميكيًا و حراريًا عند تسخينه لدرجات حرارة عالية، حيث بينت بعض الدراسات انخفاض في النسبة المولية Ca / P إلى قيم أقل من قيمتها النظرية و المتمثلة في 1.67 [4] يعتمد الاستقرار الحراري الهيدروكسيباتيت بشدة على تكوينه والبيئة ودرجة حرارة التليد [13] فهو لا يتحلل في غياب الماء إلا في درجات حرارة عالية جدًا [1300 درجة مئوية - 1400 درجة مئوية] [14]. قد يحتوي الهيدروكسيباتيت المتكافئ على (2-3)٪ ماء ، ويمكن إزالته بسهولة بالتسخين إلى 600 درجة مئوية [15]

**8.I. الاستقرار الكيميائي**

يتمتع الهيدروكسيباتيت باستقرار كيميائي عالٍ جدًا في الأوساط ذات درجة حموضة pH معتدلة وأساسية، والذي يرتبط بانخفاض قابليته للذوبان. كما أنه يتناقص مع زيادة درجة الحرارة والمجموعات الوظيفية على سطحه. يعتبر العاملان الأخيران من العوامل الرئيسية في الاحتفاظ بالمعادن الثقيلة. بالإضافة إلى ذلك ، يتم استعادة شبكة الأباتيت بشكل طبيعي عن طريق تراكم الطاقة [16]

**9.I. تعريف الإمتزاز**

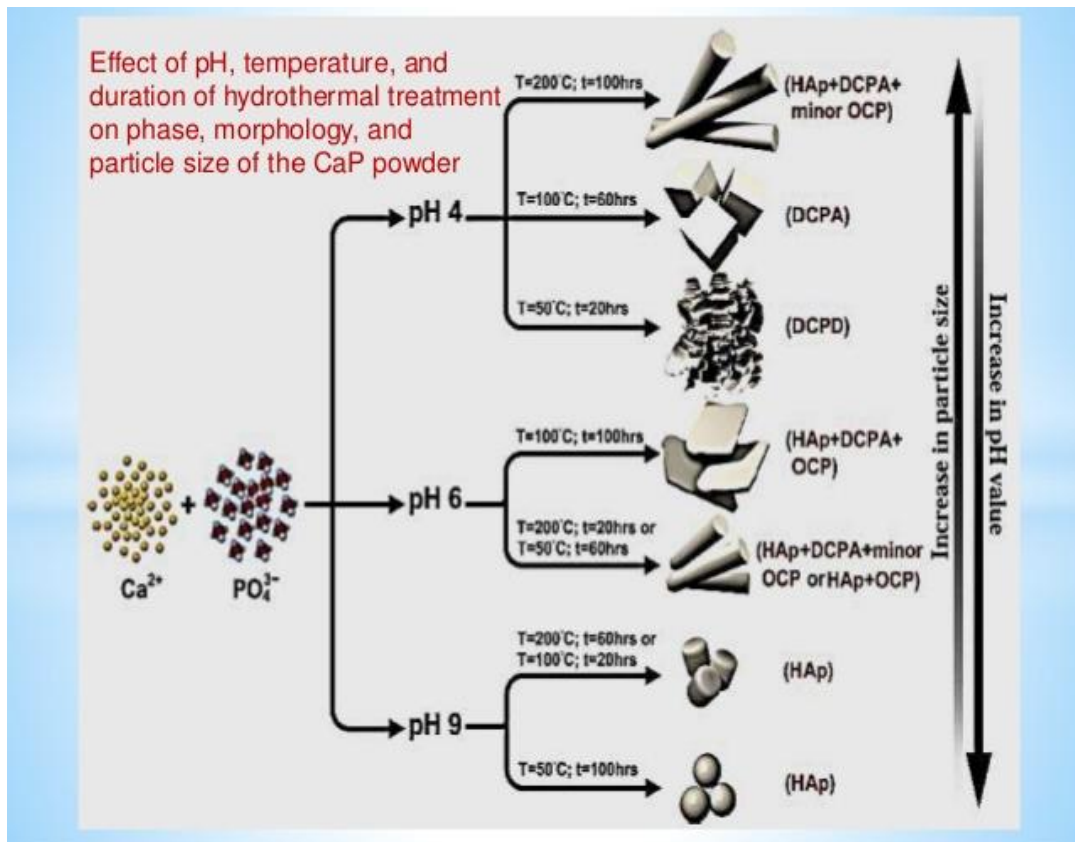
يعرف الإمتزاز بأنه ظاهرة فيزيوكيميائية تحدث عموماً لمواد سائلة أو غازية تكون في احتكاك مع مادة صلبة [17] ،تسمى المادة التي يحدث لها الإمتزاز على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate)، و يسمى السطح الذي يتم عليه الإمتزاز بالسطح الماز (Adsorbant)، ويكون الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة بالمواقع الفعالة للسطح الماز [18]، قد يقتصر الإمتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز، وتدعى عندئذ بإمتزاز أحادي الجزيئة (Adsorption mono-moléculaire)، ويشمل الإمتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الماز وتسمى العملية بإمتزاز متعدد الجزيئات (Adsorption multimoléculaire) [19]



الشكل 4.I. رسم مبسط لعملية الإمتزاز

10.I. تراكيب مختلفة من الهيدروكسيباتيت

اختلاف كل من نسبة الحموضة pH و درجة الحرارة ومدة المعالجة الحرارية تعطينا أشكال مختلفة من الهيدروكسيباتيت كما هو موضح في الشكل أدناه.

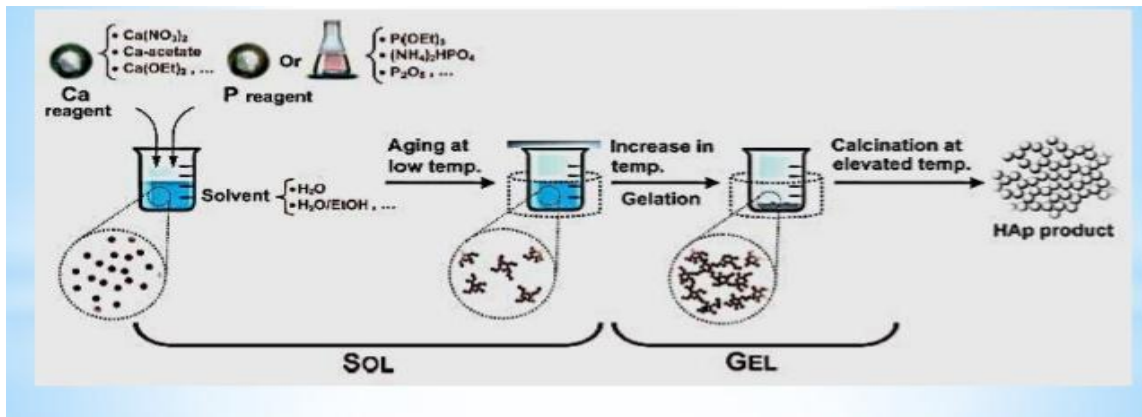


الشكل 5.I. تراكيب مختلفة من الهيدروكسيباتيت [20]

### 11.I طرق تحضير الهيدروكسيباتيت

#### 1.11.I طريقة محلول/هلام sol-gel

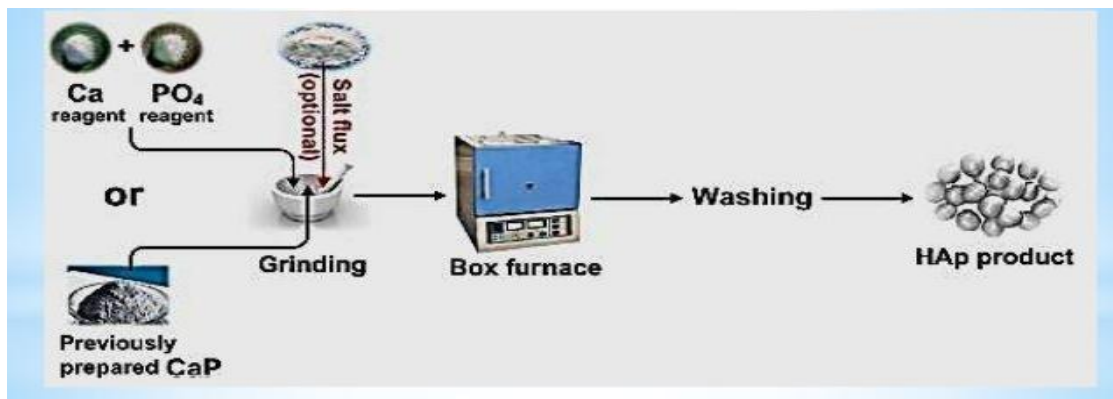
تعتبر طريقة sol-gel طريقة فعالة لتركيب الهيدروكسيباتيت ، وهي قادرة على تعزيز المادة الكيميائية الناتجة عنها إلى حد كبير، كما أنها تقدم مزجًا على المستوى الجزيئي للكالسيوم والفسفور. مواد الهيدروكسيباتيت التي تم تصنيعها بواسطة تقنية sol-gel فعالة في تحسين الاتصال والاستقرار في واجهات العظام (الاصطناعية / الطبيعية) وكذلك البيئة وفي المختبر وفي الجسم الحي. يعتمد النشاط الكيميائي ودرجة الحرارة المطلوبة لتشكيل بنية الهيدروكسيباتيت إلى حد كبير على طبيعته الكيميائية. [21]



الشكل 6.I طريقة سائل/هلام sol-gel [20]

#### 2.11.I طريقة التجفيف

في الطرائق الجافة لا يستخدم المذيب، على عكس الطرق الرطبة. وفق لعدد من الأبحاث العلمية، فإن خصائص المسحوق المصنَّع بالطريقة الجافة لا تتأثر بشدة بمؤثرات المعالجة. لذلك معظم الطرق الجافة لا تتطلب ظروفًا مضبوطة بدقة، مما يجعلها مناسبة للإنتاج الضخم للمساحيق. حيث قام عدد من الباحثين بتكييف العمليات الجافة المعروفة لتحضير جسيمات الهيدروكسيباتيت ، بما في ذلك طريقة الحالة الصلبة والعملية الكيميائية الميكانيكية . [21]



الشكل 7.I طريقة التجفيف [20]



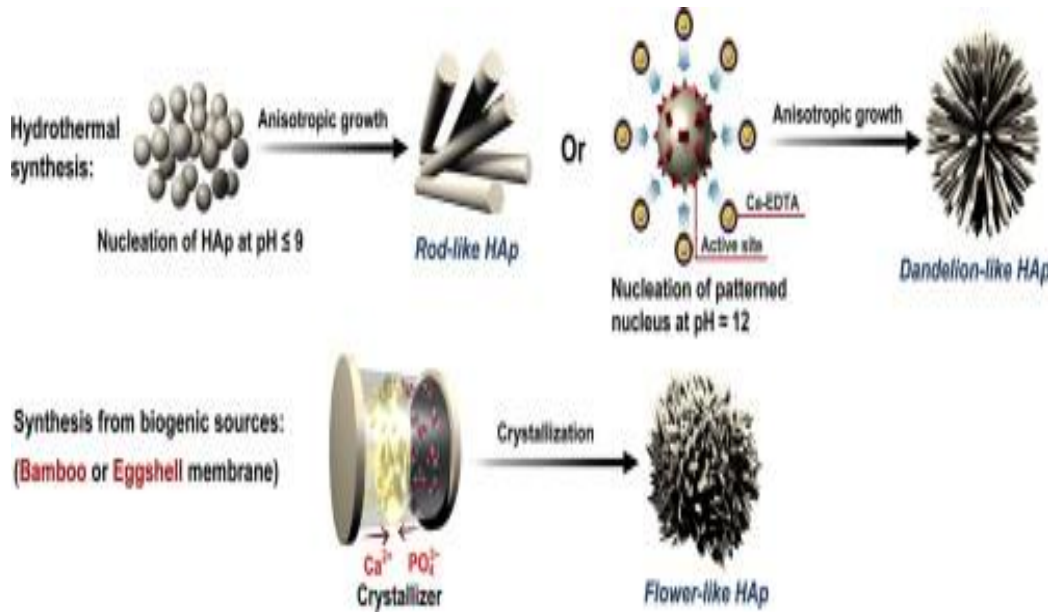
### 3.11.I. الطرق الرطبة (Méthodes humides)

كما ذكرنا سابقاً عادةً ما يكون مسحوق الهيدروكسيباتيت الذي يصنع من طريقة تجفيف نموذجية يعد كبيراً في الحجم وغير منتظم الشكل، لذلك تم تطبيق الطرق الرطبة بشكل تقليدي لتحضير جسيمات الهيدروكسيباتيت ذات البنية النانومترية و الشكل المنتظم.

كان مسار نمو بلورات الهيدروكسيباتيت في المحلول موضع اهتمام متزايد خلال العقد الماضي. حيث تتميز التفاعلات الكيميائية الرطبة بقدرتها على التحكم في الشكل ومتوسط حجم المسحوق ، واستناداً إلى البيانات التجريبية الشاملة ، فهي من أكثر التقنيات المتخذة لتصنيع الهيدروكسيباتيت [21]

### 4.11.I. طريقة التركيب المائي الحراري (Synthèse hydrothermale)

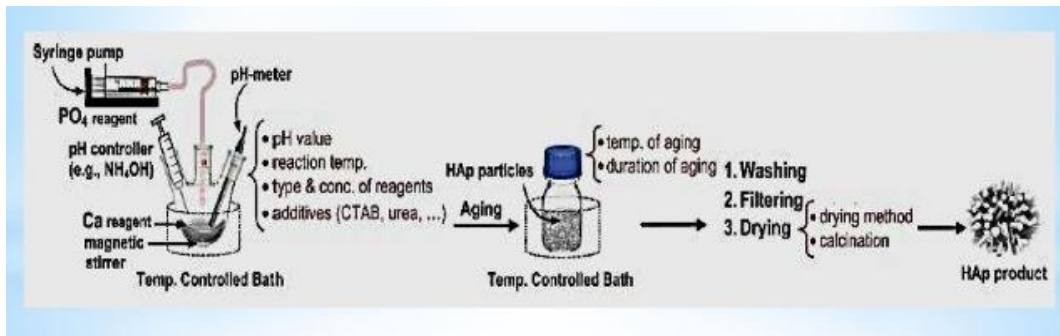
يتميز التركيب المائي الحراري بتفاعل المحاليل المائية في حاويات مغلقة تحت درجة حرارة و ضغط متحكم فيهما. يمكن رفع درجة الحرارة فوق نقطة غليان الماء ، لتصل إلى ضغط تشبع البخار. تم العثور على الطريقة الحرارية المائية كطريقة مناسبة للتحضير حيث تعطي شكل جيد للبلورة وخالي من التكتل ، وكذلك شكل وتركيب متجانس يمكن تحقيقه حتى في درجات الحرارة المنخفضة [21]



الشكل 8.I طريقة التركيب المائي الحراري

### 5.11.I. طريقة الترسيب (Précipitation)

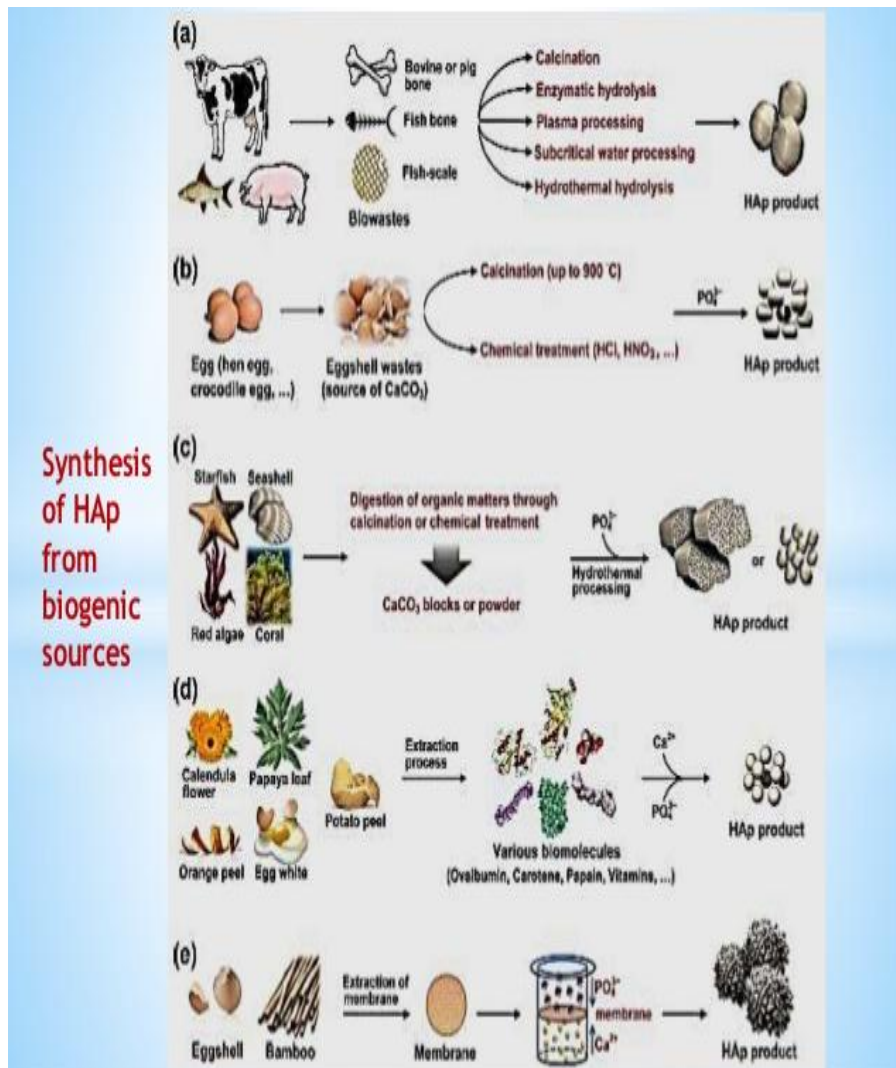
تقنية الترسيب هي التقنية الأكثر شيوعاً و كذلك الأكثر استعمالاً لتصنيع الهيدروكسيباتيت. تسمى هذه التقنية أيضاً الترسيب الرطب أو الترسيب الكيميائي أو الترسيب المائي. يتم اختيار هذه التقنية على نطاق واسع لتركيب الهيدروكسيباتيت على عكس التقنيات الأخرى. لأنه يمكن إنتاج كمية كبيرة نسبياً من الهيدروكسيباتيت في غياب المذيبات العضوية بتكلفة معقولة. [21]



الشكل 9.I مراحل إنتاج الهيدروكسيباتيت بتقنية الترسيب [20]

### 12.I. التوليف من المصادر الحيوية

يتم قبول الهيدروكسيباتيت المتولدة جزئياً أو كلياً من المصادر الحيوية بشكل أفضل إلى الأعضاء الحية، بسبب تشابهها الفيزيائي والكيميائي مع العظم البشري. والصورة التالية توضح لنا أهم هذه المصادر :

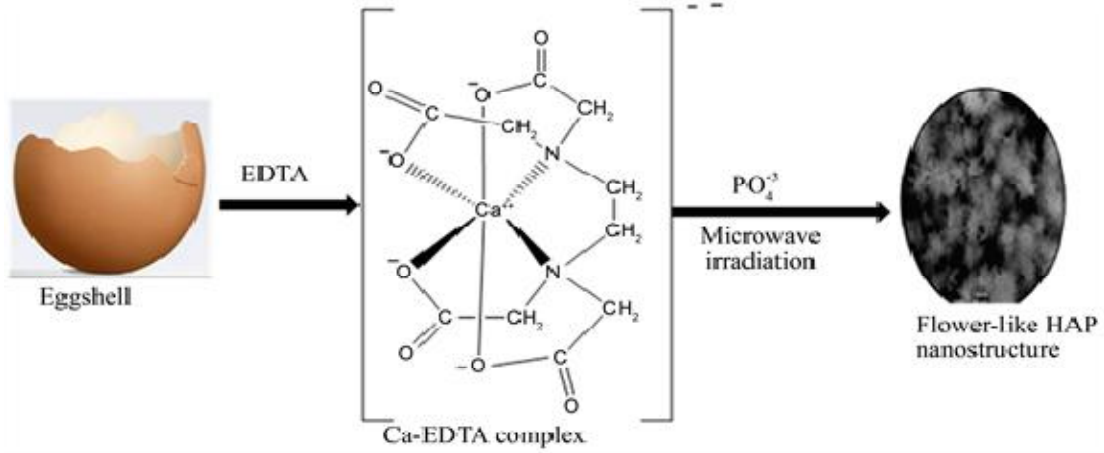


الشكل 10.I التوليف من المصادر الحيوية [20]



**13.I. مثال: إنتاج الهيدروكسيباتيت من قشور البيض**

قشور البيض هي عبارة عن نفايات صلبة ناتجة عن نفايات تربية الطيور ونفايات المطبخ المنزلي، وهو مركب طبيعي من السيراميك الحيوي، يتكون قشر البيض مع الغشاء من درجات عالية من المكونات غير العضوية (95% كربونات الكالسيوم على شكل كالسيت) و (5% من المكونات العضوية). حيث بذلت محاولات لاستخدامها في منتجات ذات قيمة مضافة. على سبيل المثال، استخدم كربونات الكالسيوم المشتقة من قشر البيض لإنتاج الهيدروكسيباتيت. وجدوا بأن الهيدروكسيباتيت القائم على قشر البيض يمكن أن يقلل من تكلفة العلاج في إصلاح العظام والأسنان أو استبدالها. [22]



الشكل 11.I تصنيع الهيدروكسيباتيت من قشور البيض

**14.I. مجالات استعمال الهيدروكسيباتيت**

تختلف استخدامات الهيدروكسيباتيت في عدة مجالات منها:

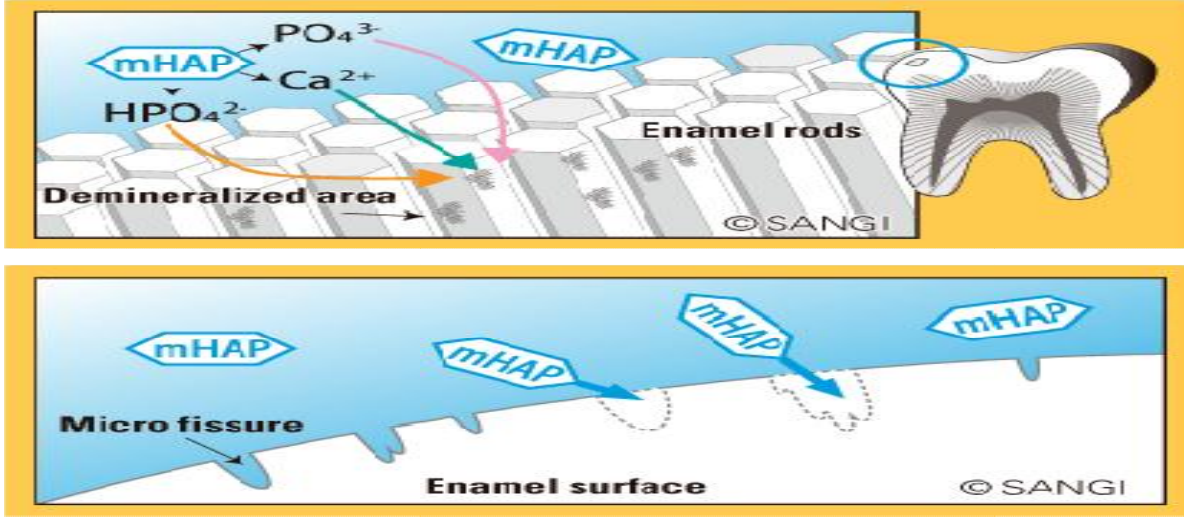
**1.14.I. في مجال الطب الحيوي**

لقد أظهر الكثير من الأعمال فائدة الهيدروكسيباتيت في مجال إعادة بناء العظام. حيث يُظهر توافقًا حيويًا وخصائص ممتازة [23]. يتم استخدامه كبديل للعظام والأسنان، وكذلك في تغطية الأطراف الاصطناعية [24] ولا يعرض لانتقال العدوى [16]، كما تستخدم في حشو المفاصل الصناعية [25]

**2.14.I. طب الأسنان**

الهيدروكسيباتيت هو المكون الرئيسي للأسنان حيث يشكل نسبة (97% و 70%) من تركيب كل من مينا وعاج الأسنان على التوالي، الهيدروكسيباتيت الطبي، عبارة عن تركيبة من فوسفات الكالسيوم، هذا المكون آمن و متوافق حيويًا للغاية حيث تخترق جزيئات الهيدروكسيباتيت الطبية سطح المينا مما يوفر استبدال أيونات

الكالسيوم والفوسفات إلى المناطق التي تم فيها ذوبان المعادن. هذه العملية تعيد تمعدن المينا المنزوعة المعادن وتستعيد سلامتها ومظهرها الشفاف. توفر جزيئات الهيدروكسيباتيت الطبية طبقة واقية لا مثيل لها على الأنابيب العاجية، مما يوفر راحة سريعة وفعالة من فرط الحساسية المزمن للأسنان. كما تجدر الإشارة له أن الفلوريد يقوم في إعادة التمعدن باللعب ، بينما يقوم الهيدروكسيباتيت النانو الطبي بإعادة تمعدن الأسنان مباشرة [26]



الشكل 12.I تأثير الهيدروكسيباتيت على الأسنان

### 3.14.I.. طب العظام

الهيدروكسيباتيت هو الجزء الرئيسي من الطور المعدني للعظم ، ويعتبر المادة الحيوية الأقرب إلى بلورات الخلايا البيولوجية في أنسجة العظام. هذا التشابه الكيميائي والبلوري يؤدي إلى توافق حيوي كامل للمادة ، وتظهر بعض الدراسات انه هناك اتصال عظمي مباشر بين الهيدروكسيباتيت والعظام بدون تغليف ليفي.

يتبلور هذا "الفوسفات الخماسي" بشكل طبيعي في النظام السداسي ويظهر بعد التوليف على شكل مسحوق أبيض يمكن تليده (ضغط وحرارة) للحصول على السيراميك الحيوي. ومع ذلك ، فإن سيراميك الهيدروكسيباتيت الاصطناعي هذا لا يتطابق تمامًا مع الهيكل المعدني العظمي: يمكن أن يحتوي هذا الأخير قرابة 50% من الأشكال المعدلة من الجزيء بواسطة ذرات الكلور أو الكربون أو عيوب أخرى . لذلك يختلف الهيدروكسيباتيت الاصطناعي اختلافًا طفيفًا في التركيب الكيميائي [27]

### 4.14.I. تصفية المياه

من بين تقنيات معالجة المياه المختلفة يعتبر الإمتزاز هو الأكثر استخدامًا لإزالة بعض الملوثات الذائبة بسبب كفاءته العالية. ففي الوقت الحاضر هناك اهتمام متزايد باستخدام مواد بديلة غير مكلفة وغير تقليدية، مثل : قشر البيض. سيفان العنب ، وما إلى ذلك ، والتي تعتبر نفايات مفيدة للغاية لإزالة بعض الملوثات بدلاً من المميزات التقليدية. حيث أكدت معظم الدراسات أن استخدام كميات كبيرة من هذه الأنواع من النفايات لمعالجة المياه الملوثة يعد خيارًا جذابًا له فائدة مزدوجة على البيئة.

الهيدروكسيبياتيت المُصنَّع من مصادر بيولوجية متعددة (عظام الحيوانات ، قشر البيض ، الخ) له اهتمامًا خاصًا نظرًا لقدرته العالية على الامتصاص ، وانخفاض قابلية الذوبان في الماء ، وتوافره ، واستقراره العالي في ظل ظروف الأكسدة وغيرها ، ومع ذلك فإن الإنتاج التجاري للهيدروكسيبياتيت لا يزال مكلفًا وقد تم وضع اهتمام متزايد لاستخدام طرق أكثر اقتصادا لتحضيره [21]

### 15.I. تطبيقات أخرى

#### 1.15.I. تطبيقات التحفيز

لفترة حديثة نسبيًا، كانت مادة الهيدروكسيبياتيت شائعة جدًا في مجال التحفيز الحمضي، حيث يمكن استخدامها كبديل لـ  $AlCl_3$  في التفاعلات لجعل العملية أقل تلويثًا.

#### 2.15.I. تطبيقات كيميائية أخرى

يمكن أيضًا استعمالها في تنظيف المياه الملوثة الكاتيونات المعدنية من خلال العمل كمبادل كاتيوني غير عضوي كما أنها تستخدم بشكل متكرر في الفصل الكروماتوغرافي لفصل البروتينات والجزيئات الحيوية الأخرى. تعتبر الهيدروكسيبياتيت فعالة بسبب التأثيرات المشتركة لمجموعات الكالسيوم والفسفات المكشوفة على سطح الكريستال والتي تعطي المادة انتقائية عالية تسمح بفصل المخاليط المعقدة. [28]

#### 3.15.I. المجال الصناعي

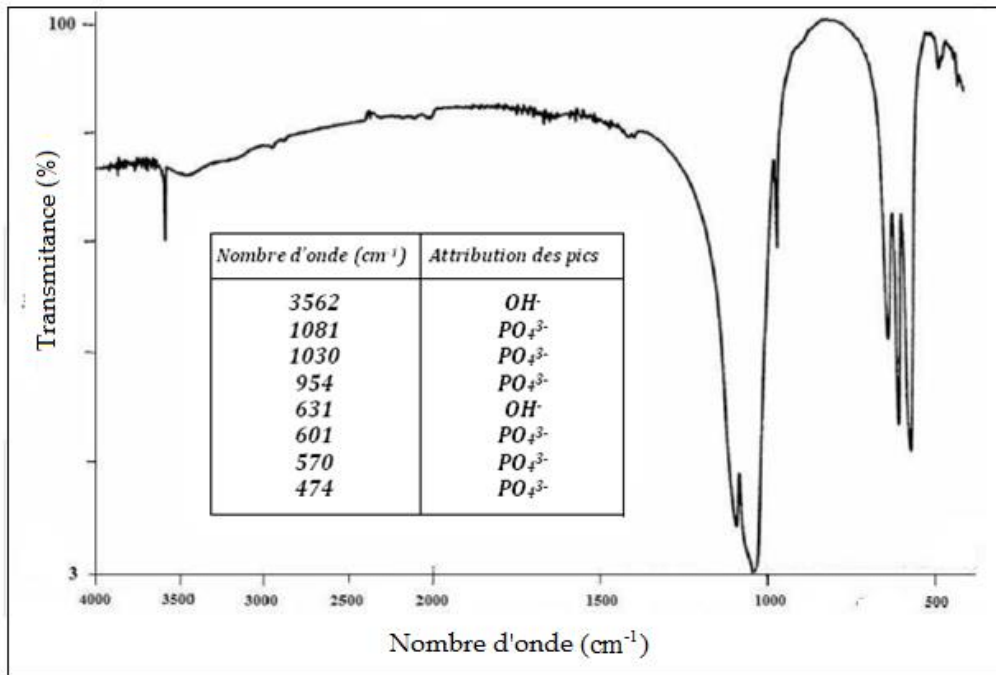
يستخدم الهيدروكسيبياتيت كمحفز لتفاعلات نزع الهيدروجين من الكحول [29]. وهو المصدر الرئيسي للأسمدة الفوسفاتية، يستخدم أيضا في تحضير حامض الفوسفوريك ومشتقاته المختلفة. على نطاق أصغر ، يتم استخدامه أيضًا في الصيدلة [30]

### 16.I. توصيف الهيدروكسيبياتيت

يمكن توصيف الهيدروكسيباتيت باستعمال عدة تقنيات مثل تحويل فورييه لأطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وكذلك حيود الأشعة السينية (DRX).

### 1.16.I. طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه لهيدروكسيباتيت

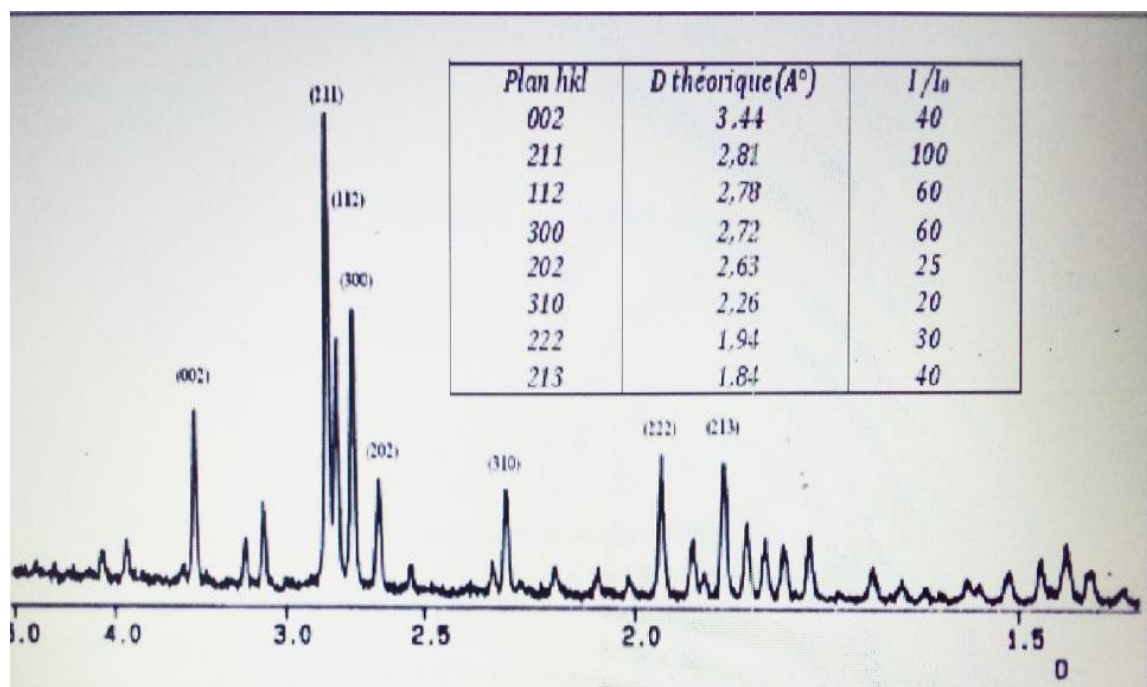
يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق لهيدروكسيباتيت نطاقات مميزة لمجموعي ( $OH^-$ ) و [ $PO_4^{3-}$ ، 31-32]. يظهر هذا الطيف وهذه النطاقات في الشكل التالي :



الشكل 13.I طيف الأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فورييه للهيدروكسيباتيت

### 2.16.I. طيف حيود الأشعة السينية ل هيدروكسيباتيت DRX

يظهر الشكل التالي مخطط DRX لمادة الهيدروكسيباتيت التجارية المحضرة بطريقة الترسيب في محلول مائي. [30]



الشكل 14.I طيف حيود الأشعة السينية للهيدروكسيبياتيت

## الفصل الثاني

# الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

## II.1. مقدمة

نتطرق في هذا الفصل إلى طريقة العمل المنتهجة في تحضير المادة الأولية، والمتمثلة في الهيدروكسيباتيت والمواد التي استعملت في تحضيرها، وكذا عرض لمختلف تقنيات التوصيف التي استعملناها في هذه الدراسة و المتمثلة في الأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فوريه تقنية انعراج الأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية.

**المادة الأولية:** المادة الأولية المستعملة في هذه الدراسة هي مادة الهيدروكسيباتيت (ذات المصدر الكيميائي)

## II.2. المواد والمحاليل المستعملة

### II.2.1. هيدروكسيد الكالسيوم



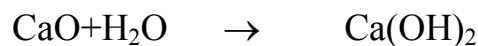
صيغته الكيميائية:  $Ca(OH)_2$

الكتلة المولية: 74.093 غ/مول

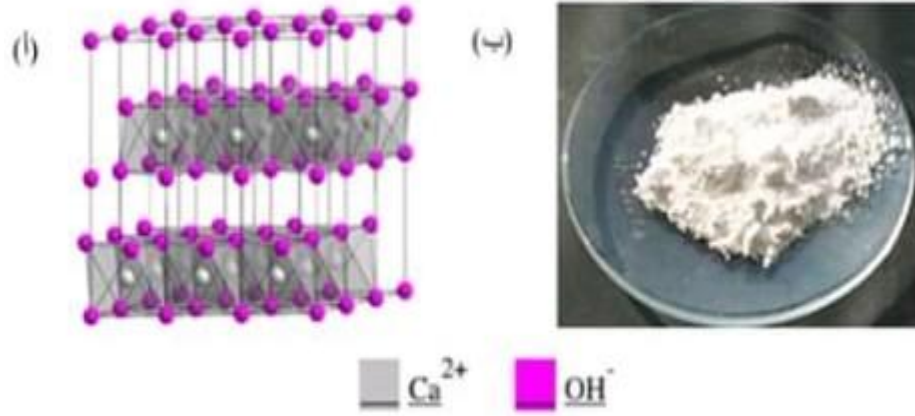
الحالة الفيزيائية: صلب

### الشكل II.1. مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم

هو عبارة عن مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية  $Ca(OH)_2$  ويكون على شكل مسحوق ابيض ناعم. ينحل مركب هيدروكسيد الكالسيوم بشكل ضعيف في الماء (150 mg لكل 100ml من الماء فقط. على عكس اغلب الأملاح فان انحلالية هيدروكسيد الكالسيوم تنقص مع ارتفاع درجة الحرارة، حيث ينحل 186mg /100ml من الماء عند الدرجة  $0^{\circ}C$  في حين ينحل 77 mg /100ml من الماء عند الدرجة  $100^{\circ}C$ . يبلغ الرقم الهيدروجيني له حوالي 12.5. الذي يوفر الأساسيات للمحاليل المائية. [10] يحضر هيدروكسيد الكالسيوم صناعيا ومخبريا من تفاعل اماهة أكسيد الكالسيوم حسب المعادلة:



هذا التفاعل ناشر للحرارة.




الشكل 2.II. (أ) بنية هيدروكسيد الكالسيوم و (ب) شكل مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم [33]  
2.2.II. حمض الفوسفوريك



الشكل 3.II. محلول حمض الفوسفوريك

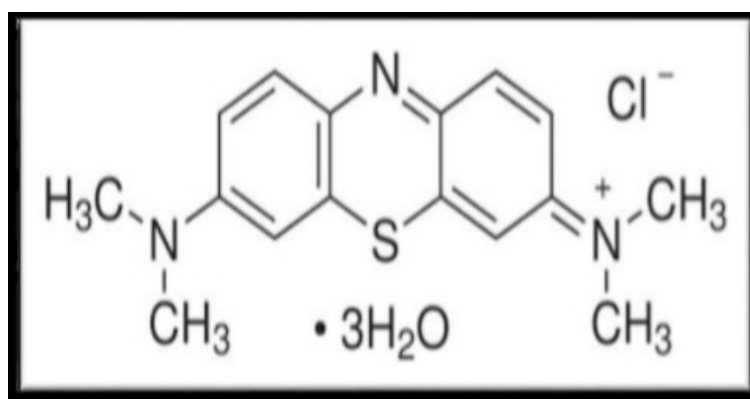


Acide phosphorique	
Produits chimique	
Molarité de la solution (M)	0.6
Apparence	liquide visqueux incolore
formule moléculaire	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
État physique	Liquide
Masse moléculaire (g/mol)	97.9952
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1.834
Point de fusion (°C)	42.35

الشكل. II.4 يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لحمض الفوسفوريك [34]

### II.3.2. صبغة أزرق الميثيلين

صبغة أزرق الميثيلين تدعى أيضا تتراميثيل ثايونين (tetramethylthionine chloride) هو مركب كيميائي يعتبر من الأصباغ الكاتيونية (القاعدية)، له الصيغة الكيميائية (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl)، وهي مادة صلبة بشكل مسحوق لونه اخضر داكن عديم الرائحة، يعطي محلول أزرق عندما يذوب في الماء. والصيغة المميهة له تحتوي ثلاث جزيئات من الماء وجزء من أزرق الميثيلين، يستعمل في درجة حرارة الغرفة، له استعمالات عديدة في المجالات الكيميائية [35].



الشكل. II.5 الصيغة الكيميائية لأزرق الميثيلين

4.2.II. خصائصها الفيزيائية والكيميائية

يتميز أزرق الميثيلين بخصائص فيزيائية وكيميائية موضحة في الجدول التالي :

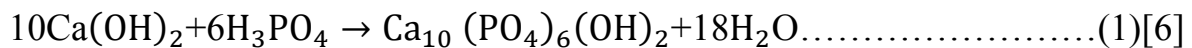
الجدول .II. 1 بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأزرق الميثيلين [35,36]

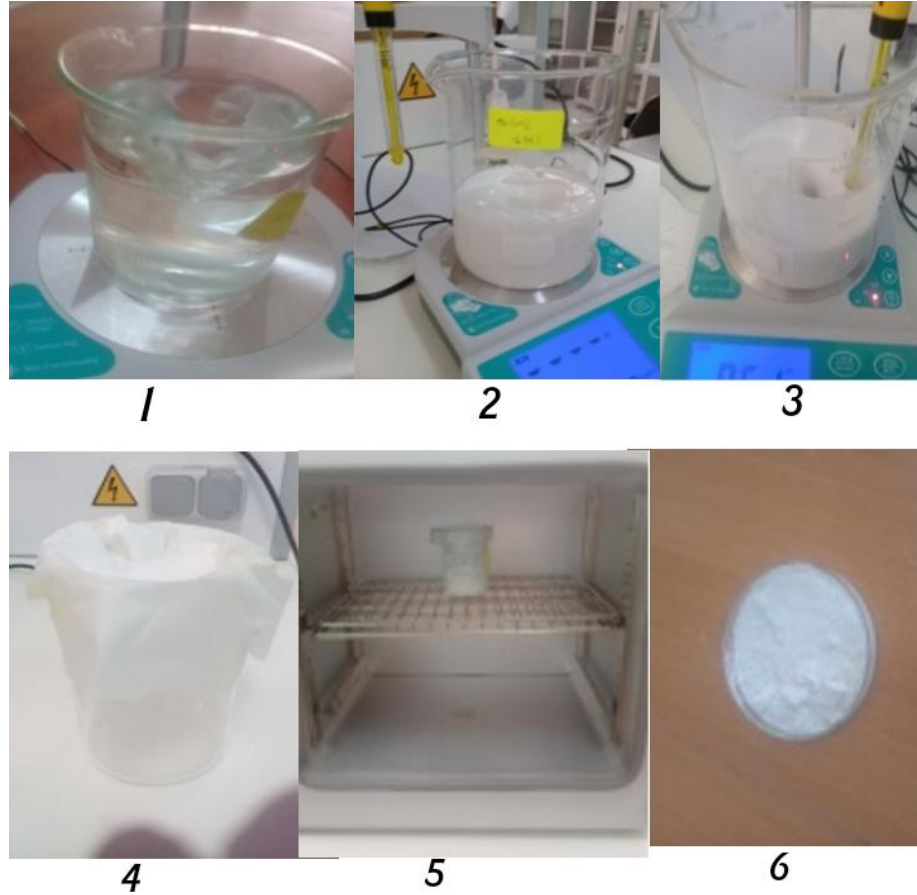
Blue de méthylène	الاسم الكيميائي
$C_{16}H_{18}N_3SCl$	الصيغة الكيميائية
M=391.85g/mol	الكتلة المولية
Dimethylaminophenazthioniumchloride (3.7-bis Tetramethylthionine chloride)	التسمية على حسب IUPAC
( 100-110)	نقطة الانصهار
50g/l في الماء 10g/l في الايثانول	(20%) الذوبانية

3.II. طريقة تحضير المادة الأولية

1.3.II. الطريقة الأولى لتحضير الهيدروكسيباتيت [37]

- ❖ نضيف كمية 7.4093g من هيدروكسيد الكالسيوم الى 100م ماء منزوع الايونات(ماء مقطر)ونحركه على لوح تقليب مغناطيسي لمدة نصف ساعة عند 400 دورة في الدقيقة،
- ❖ في وعاء آخر نضيف كمية 4.093 g من حمض الفوسفوريك (85 %) في 100ml من ماء مقطر و نركه على لوح تقليب مغناطيسي لمدة نصف ساعة، عند 400 دورة في الدقيقة
- ❖ نقوم بخلط المحلول الأول مع المحلول الثاني ونتركه للتقريب لمدة ساعة عند 400 دورة في الدقيقة.
- ❖ نترك الخليط يستقر ليلة كاملة.
- ❖ نغسل الخليط عن طريق سكب المادة السائلة وإضافة كمية من الماء القطر
- ❖ نقوم بعملية الترشيح والناتج نضعه في فرن درجة حرارة 100°C لمدة ساعتان.
- ❖ نضعه في فرن NABERTHERM المعالجة الحرارية درجة حرارته 900°C لمدة ساعتين.

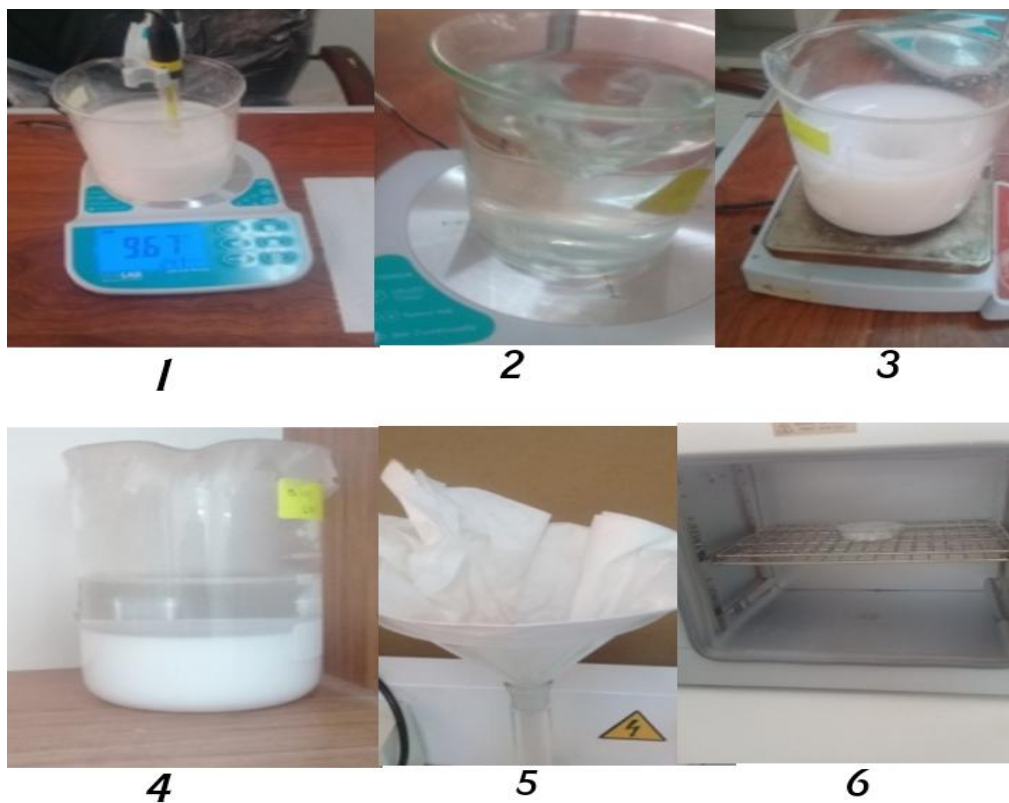




الشكل 6.II. خطوات التحضير بالطريقة الأولى

### 2.3.II الطريقة الثانية لتحضير الهيدروكسيباتيت [38]

- ❖ نضيف كمية 3.705 g من هيدروكسيد الكالسيوم إلى 500 ml ماء منزوع الأيونات (ماء مقطر) ونحركه على لوح تقليب مغناطيسي لمدة ساعة واحدة عند 400 دورة في الدقيقة.
- ❖ في وعاء منفصل نقوم بإذابة 3.459 g من حمض الفوسفوريك (85 %) في 250 ml من ماء منزوع الأيونات.
- ❖ نقوم بخلط محلول الفسفور في معلق هيدروكسيد الكالسيوم.
- ❖ نترك الخليق (الخليط) ليقرب لمدة ساعة واحدة عند 400 دورة في الدقيقة .
- ❖ نرفع الكأس عن لوحة التقليل حتى يستقر ليلة كاملة .
- ❖ نغسل المعلق عن طريق سكب المادة السائلة (الطافية) ونضيف له 500 ml ماء منزوع الأيونات (ماء مقطر) والتقليل لمدة دقيقة واحدة عند 400 دورة في الدقيقة ونعيد هذه المرحلة ثلاث مرات، مع ترك المحلول يرتاح ساعتين بين كل غسل.
- ❖ نقوم بسكب الخليط فوق ورقة الترشيح ونتركه يستقر طوال الليل.
- ❖ نضع الناتج في فرن درجة حرارته 100 درجة ثم بعد ذلك نقوم بطحن الناتج



الشكل 7.II. خطوات التحضير بالطريقة الثانية

3.3.II المعالجة الحرارية: وتتمثل في:

1.3.3.II التجفيف توضع العينة في فرن FN 400 لمدة ساعتين في درجة حرارة 100 درجة مئوية.



الشكل 8.II. فرن FN 400

2.3.3.II. التكلّيس: توضع العينة في فرن *NABERTHERM* لمدة ساعتين في درجة حرارة 900 درجة مئوية



الشكل. 9.II. فرن NABERTHERM

#### 4.II. تحليل صبغة أزرق الميثيلين بواسطة تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية

الجهاز الذي استخدمناه لتحليل العينات هو جهاز المطيافية فوق البنفسجية

#### ❖ تحضير محلول أزرق الميثيلين الابتدائي

تم تحضير محلول أزرق الميثيلين الأم بتركيز 5mg/l انطلاقاً من كتلة 0.0025g من مسحوق أزرق الميثيلين (BM) نذيبها في كمية من الماء المقطر داخل دورق حجمي سعته 500 ml ثم نكمل الحجم بالماء المقطر حتى الخط المعياري.



الشكل. 10.II. تحضير محلول أزرق الميثيلين القياسي

ثم اعتمدنا على طريقة التمديد لتحضير محاليل مخففة حجمها 30ml و بعدة تراكيز تراوحت بين ( 1mg/l-3mg/l-5mg/l-7mg/l- 9mg/l-10mg/l)

$$C1. V1 = C2 . V2 \dots(3)$$

C1: تركيز المحلول قبل التخفيف (المحلول الأم).

C2 : تركيز المحلول بعد التخفيف.

V1 : حجم المحلول قبل التخفيف.

V2 : حجم المحلول بعد التخفيف.

#### 1.4.II استعمالات الهيدروكسيباتيت في تصفية المياه الملوثة

يستعمل مسحوق الهيدروكسيباتيت في تصفية المياه الملوثة، حيث قمنا بتحضير مجموعة من المحاليل ملوثة بصبغة ازرق الميثيلين، ونضيف لها كمية من مسحوق الهيدروكسيباتيت، مع تغيير الكتلة في كل مرة.

الجدول 2.II يمثل المحاليل الحاضرة لتصفية المياه الملوثة بصبغة ازرق الميثيلين.

رقم المحاليل	HPN	HPC
1	30ml محلول صبغة أزرق الميثيلين مخفف	30ml من محلول صبغة ازرق الميثيلين مخفف
2	30ml ماء غير ملون + 0.015g من مسحوق HPN (شاهد)	30ml ماء غير ملون + 0.015g من مسحوق HPN
3	30ml ماء ملون + 0.015g من مسحوق HPN	30ml من ماء ملون + 0.015g من مسحوق HPN
4	30ml ماء ملون + 0.02g من مسحوق HPN	30ml من ماء ملون + 0.02g من مسحوق HPN
5	30ml ماء ملون + 0.025g من مسحوق HPN	30ml من ماء ملون + 0.025g من مسحوق HPN
6	30ml ماء ملون + 0.03g من مسحوق HPN	30ml من ماء ملون + 0.03g من مسحوق HPN
7	30ml ماء ملون + 0.035g من مسحوق HPN	30ml من ماء ملون + 0.035g من مسحوق HPN





الشكل.11.II المحاليل المحضرة لتصفية المياه الملوثة بصبغة ازرق المثيلين.

## 5.II الأجهزة المستعملة

### 1.5.II التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه FTIR

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء، من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوي - كيميائي للمواد. حيث تسمح هذه التقنية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. تركز تقنية FTIR على امتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، التي يمتد عدد الموجة (التردد) لها في المجال من 4000 إلى 400 (أي أنها ذات طول موجة من 2.5 إلى 25) الموافق لمجال طاقة اهتزاز الجزيئات داخل المادة، بالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجة (طاقة) مجاورة لطاقة اهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الأخيرة بامتصاص الإشعاع الوارد (المناسب). نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فوريه.

### 1.1.5.II مبدأ التشغيل

يعمل الجهاز على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة، لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحولها بدوره إلى إشارة كهربائية، وبواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فوريه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص (الانتقال). ومنه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال

الموجات الفعالة (المتصلة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وقد تم وضع جداول خاصة لاستعمالها لتحديد ماهية الكيميائية للمادة المدروسة [39]



الشكل II.12 جهاز مطيافية الامتصاص للأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فورييه

### II.1.5.2 طريقة تحضير العينة HAp لدراستها في جهاز FTIR

وتتمثل في عملية تشكيل قرص HAp، حيث تتم العملية عند تحليل العينة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء المزود بتحويل فورييه انطلاقاً من المساحيق المكلسنة، والخاضعة لعملية التجفيف، باستعمال آلة ضغط هيدروستاتيكي.



الشكل II.13 مراحل تشكيل القرص

### II.2.5 UV.Vis التحليل الطيفي للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية

تتميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا أن نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي [40] وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، وجزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في مستويات الطاقة الإلكترونية مما ينتج عنها انتقال



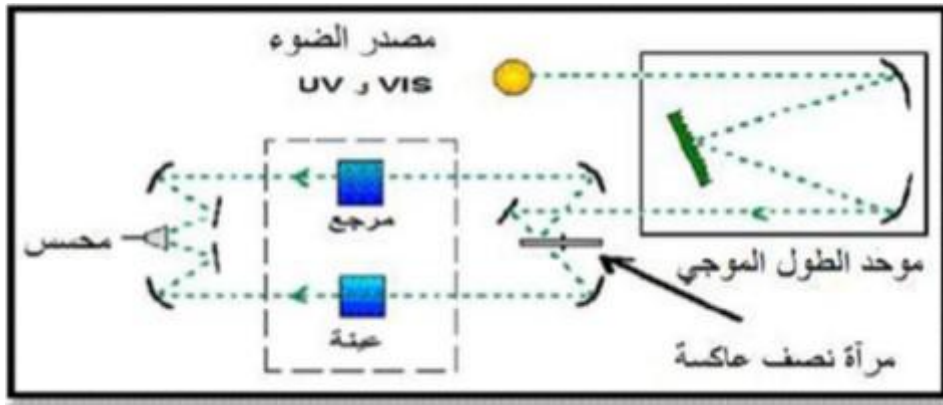
للإلكترونات من مستوى للطاقة أقل إلى مستوى طاقتي أعلى [42,41]. ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين – الديتريوم).



الشكل II.14 جهاز التحليل الطيفي UV-VIS

والشكل II.15. يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها

[40-43]



الشكل II.15 رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة [43]

### II-6-1-2- مبدأ حيود الأشعة السينية

عموما إن المواد الصلبة عبارة عن جسيم متعدد البلورات مكون من عدد كبير من الحبيبات كل منهما يسمى بالبلور الأحادي، وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من

المستويات البلورية، عندما تتفاعل المادة البلورية مع الأشعة السينية نحصل على نمط الإنعراج والذي يمثل بصمة مميزة للمادة، تهدف هذه التقنية لتحديد الطور من أجل معرفة بنية الشبكة البلورية واتجاه نمو البلورات حيث تعين ثوابت الشبكة والأبعاد الشبكية (dhkl) وقرائن ميلر ( hkl ) وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات.

### II-6-1-3-المستويات الشبكية

تنتظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [42] الشكل. II.16



الشكل. II.16 رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية

### II.4.1.6. قانون براغ

مكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من اقتراح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، و ينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [44]؛ والشكل-II-13 ( ) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية: [45]

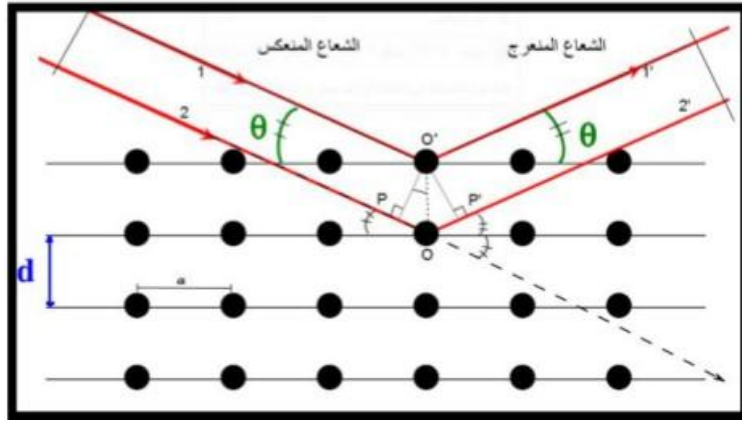
$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2-II^\circ)$$

حيث:

n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة.

θ: زاوية سقوط الأشعة السينية أو زاوية براغ.



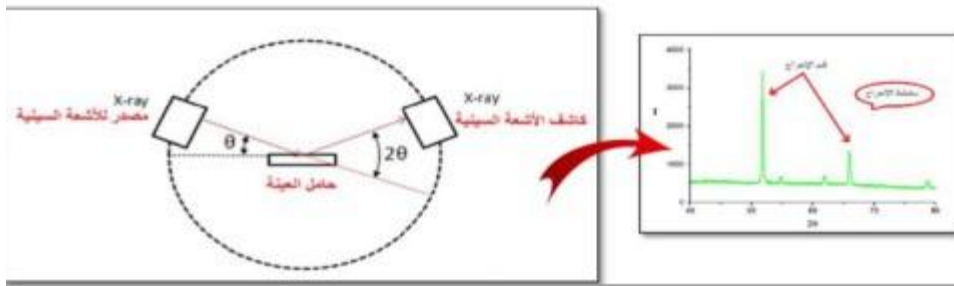
الشكل II.17 رسم توضيحي لحيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة [46]

إن انعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي ( $\lambda$ ) في معادلة (II-1) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية ( $d_{hkl}$ ) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للانعكاس

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \quad [40]$$

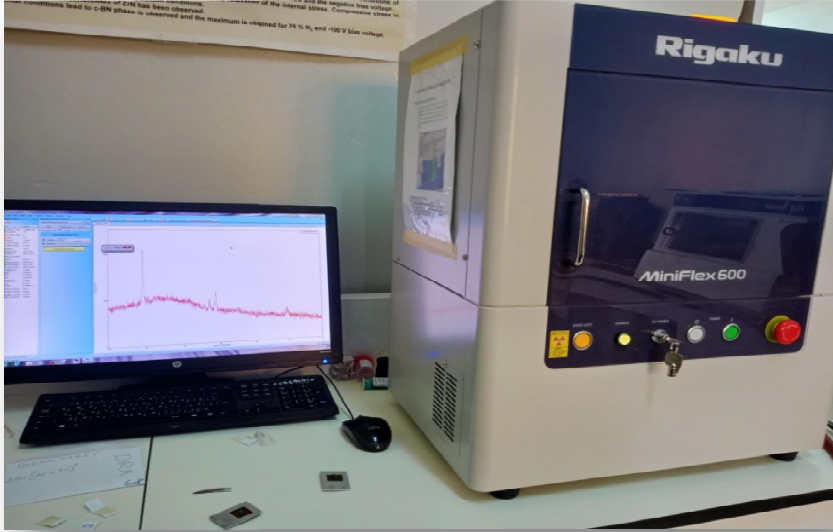
### II-6-1-5-جهاز انعراج الأشعة السينية

يمثل التركيب في الشكل (II-16) مخطط توضيحي لجهاز انعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية ( $2\theta$ ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة ( $2\theta$ ) وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M) يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [42] حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري و تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي.



الشكل II.18 يمثل مخطط توضيحي لجهاز الأشعة السينية [42]

في هذه الدراسة تم استخدام الجهاز الموضح في الشكل (II-15) وهو من نوع  
 (AXRD Benchtop Powder Diffraction System)  
 بإشعاع ( $\lambda = 1.54251 \text{ \AA} / \text{Cu K}\alpha$ ) وفق الزاوية ( $2\theta$ ) وفق المجال ( $20^\circ - 80^\circ$ ) يعمل عند 20  
 (mA0) و (30 Kv).



الشكل II.19 جهاز إنعراج الأشعة السينية DRX المستخدم.

## الفصل الثالث

### النتائج التجريبية ومناقشتها

**1.III. المقدمة:**

نعرض في هذا الجزء من المذكرة نتائج تحليل مادة الهيدروكسيبياتيت المحضرة بطريقتين بالاعتماد على الدراستين (1) و(2) ، وبتابع نفس الخطوات المذكورة في هاتين الدراستين و المذكورة في الفصل السابق تحصلنا على المسحوقين HPC ,HP على التوالي.

**1.III.الهدف من الدراسة**

الهدف من هذا العمل التجريبي هو تحضير مسحوق الهيدروكسيبياتيت، توصيفه ثم عرض واحدة من استعمالات هذه المادة وهي تصفية المياه عن طريق الإمتزاز.

**2.III.توصيف الهيدروكسيبياتيت**

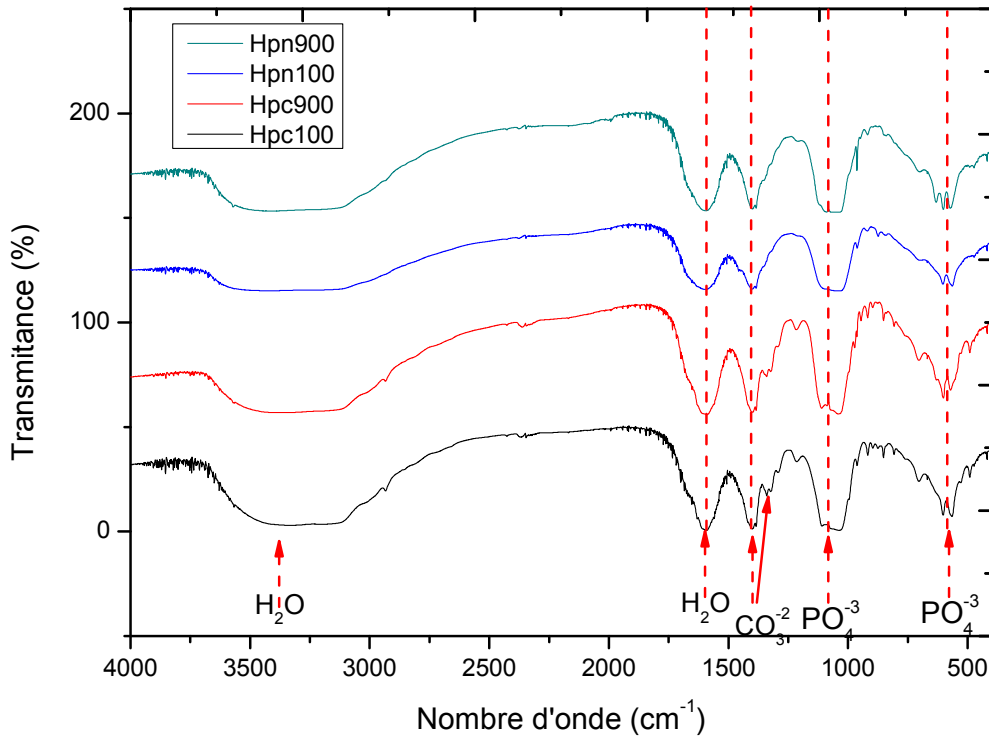
في هذه الدراسة اعتمدنا على تقنتي المطيافية بالأشعة تحت الحمراء المزودة بتحويل فورييه (FTIR) و انعراج الأشعة السينية (DRX) لتوصيف المساحيق السابقة الذكر. كما أننا استعملنا تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية لدراسة خاصية الإمتزاز لصبغة أزرق المثلين (BM) من طرف المادة المدروسة (HPN , HPC).

**1.2.III.بواسطة طيف تحت الحمراء باستخدام محول فورييه (FTIR)**

توصيف المسحوقين (HPC HPN) بهذه التقنية (FTIR) بعد المعالجة الحرارية عند درجتى الحرارة 100 و 900 درجة مئوية أعطت النتائج المعروضة في الشكل (1.3).

تحليل هذه المنحنيات يبين وجود أشرطة امتصاص تمتد بين 400 و  $3689\text{ cm}^{-1}$  والتي تقابل تردد بنية كل من :  $\text{PO}_4^{-3}$  ،  $\text{CO}_3^{-2}$  ،  $\text{H}_2\text{O}$  . حيث أننا نلاحظ وجود قمم تتوافق مع اهتزازات للروابط من نوع P-O و قمم تتوافق مع اهتزازات للروابط من O-P-O وتكون تابعة لمجموعة  $\text{PO}_4^{-3}$  الموجودة في بنية الهيدروكسيبياتيت حيث تظهر في كل من القمتين 591 و  $1079\text{ cm}^{-1}$  ، و قمم تتوافق مع C-O التابعة لمجموعة الكربونات  $\text{CO}_3^{-2}$  وتظهر في  $1361\text{ cm}^{-1}$  و 1402 والتي تتشكل بسبب امتصاص غاز  $\text{CO}_2$  في المحلول أثناء عملية التحضير للمركب وتشكيل الكربونات، ونلاحظ كذلك ظهور مركب  $\text{H}_2\text{O}$  في كل من القمتين 1599 و  $3342\text{ cm}^{-1}$ . حيث نلاحظ انخفاض شدة أشرطة الامتصاص لجميع الروابط كما نلاحظ عرض هذه الأشرطة أو النطاقات حيث هذا الانخفاض في الشدة يلاحظ جليا في مركب الهيدروكسيبياتيت في كلتا الطريقتين.

هذه التقنية تسمح بتحديد الروابط الكيميائية المكونة للمساحيق التي أعدناها لكن لا يمكنها تحديد المركبات الكيميائية بدقة لهذا توصيف هذه المواد بتقنية أخرى كان أكثر من ضرورة.

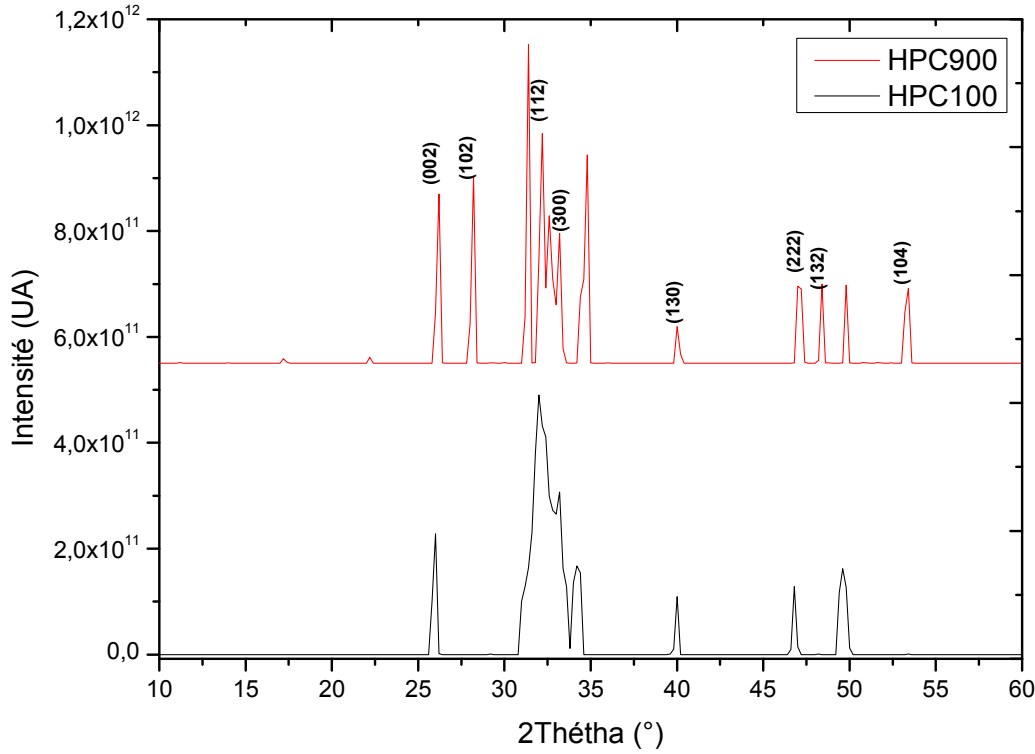


الشكل 1.III التحليل الطيفي لأشعة تحت الحمراء (FTIR) HPC, HPN بعد المعالجة الحرارية عند 100°C, 900°C .

### 2.2.III التوصيف بواسطة انعراج الأشعة السينية (DRX)

وعليه استعملنا انعراج الأشعة السينية كتقنية ثانية أكثر دقة لتحديد طبيعة هذه المساحيق. نتائج التوصيف ل HPC و HPN معروضة في الشكلين (2.3 و 3.3) على التوالي.

من خلال تحليل منحنى انعراج الأشعة السينية للمركب HPC عند 100 و 900 درجة مئوية، نلاحظ انه عند 100 درجة مئوية ظهور قمم عريضة وذات شدة ضعيفة وهذا يدل على أن المركب في طور التشكل و أن الروابط مازالت مختلطة أي لم تتضح بعد. أما عند 900 درجة مئوية ظهور قمم ضيقة وذات شدة كبيرة، وهذا يفسر أن المركب قد تشكل أي تبلور، وأصبحت الروابط واضحة، كما نلاحظ ظهور قمم في مركب HPC لم تظهر في المركب HPN وهذا المركب هو ثلاثي كالمسويوم الفوسفات .



الشكل.2.III. مخطط انعراج الأشعة السينية لهيدروكسيباتيت HPC عند  $900^{\circ}\text{C}$  و  $100^{\circ}\text{C}$ .

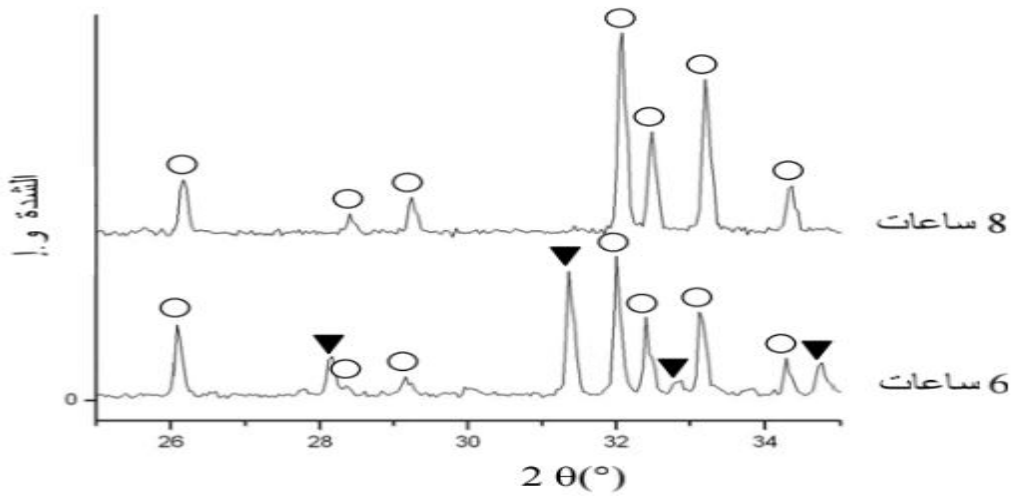
من خلال تحليل طيف الأشعة السينية للمركب HAp، نلاحظ ظهور خطوط طيف لطور جديد إلى جانب الهيدروكسيباتيت، حيث وجدنا هذه الخطوط تقع عند الزاوية  $2\theta = 31.4^{\circ}\text{C}$  و الزاوية  $2\theta = 34.8^{\circ}\text{C}$ . وهذا في مركب HPC وعند الزاوية  $2\theta = 32.07^{\circ}\text{C}$  وهذا في مركب HPN وبمقارنة النتائج المحصل عليها مع أعمال سابقة و كذا البطاقة A.S.T.M، رقم (06-0426) يمكننا أن نستخلص

وجود طور ثاني للهيدروكسيباتيت و هو على الأرجح مركب  $\beta - \text{TCP}$ .

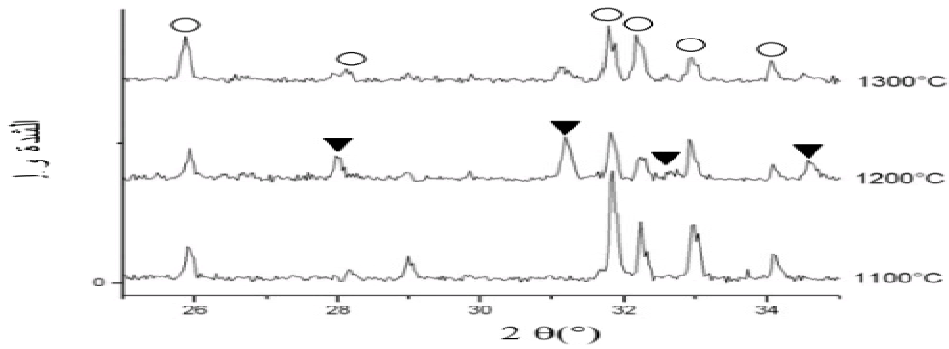
يمكن تفسير ظهور المركب الجديد  $\beta - \text{TCP}$  لكونه سهل وسريع التكون، مقارنة بالهيدروكسيباتيت الذي بدوره يعتبر أكثر استقرارا منه.

نستطيع التخلص من الطور الجديد الظاهر عند درجة حرارة المعالجة  $900^{\circ}\text{C}$  والمتمثل في  $\beta - \text{TCP}$  بتمديد زمن المعالجة الحرارية وهذا قصد توفير الزمن اللازم للذرات المنتشرة داخل الحبيبات المتداخلة في ما بينها حتى يتسنى لها احتلال أماكن أكثر استقرارا لنحصل في الأخير على مركب الهيدروكسيباتيت. أو برفع درجة المعالجة الحرارية. كما هو موضح في الأشكال التالية التي تمثل نتائج لدراسات سابقة.





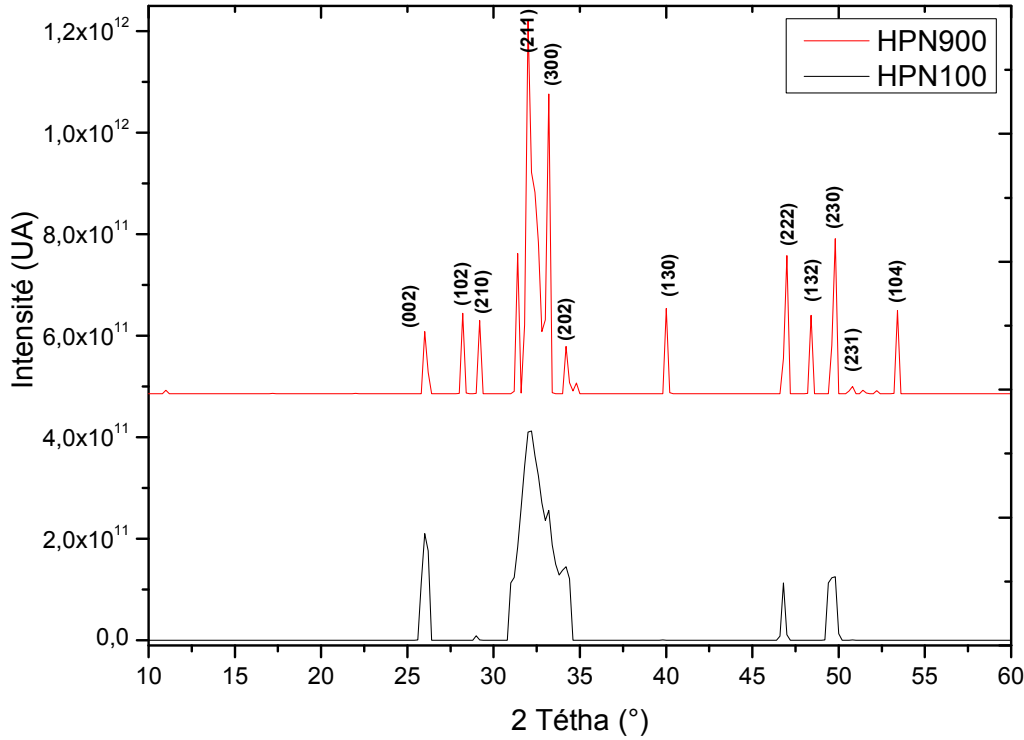
الشكل.3.III. حيود الأشعة السينية لعينتان (HAp) ملبدتان عند درجة حرارة 1200°C في زمن تلييد 6 ساعات و 8 ساعات [6]



الشكل.4.III. حيود الأشعة السينية للعينة (HAp) ملبدة عند 1100°C و 1200°C و 1300°C لمدة ساعتين [6]

○ : خطوط طيف الهيدروكسيأباتايت.

▼ : خطوط طيف β-TCP.



الشكل.5.III. مخطط انعراج الأشعة السينية للهيدروكسيباتيت المحضر بطريقة HPN عند  $900^{\circ}\text{C}$  و  $100^{\circ}\text{C}$ .

### 3.III استعمال الهيدروكسيباتيت في تصفية المياه

#### ➤ تعيين الطول الموجي الأعظم (Estimation of the maxim Adsorption):

لغرض تعيين الطول الموجي الأعظم لصبغة (BM) والذي يحصل عنده أعلى امتصاص حضر محلول قياسي من صبغة (BM) بتركيز معين، ثم تم تسجيل طيف الامتصاص لهذه الصبغة، باستعمال طيف (UV.Vis) ضمن المدى (400 800nm) وباستخدام خلية الكوارتز سمكها (1cm)، ولوحظ أن قيمته لصبغة (BM) هي (664nm). ويوضح الجدول (1.III) الطول الموجي الأعظم لهذه الصبغة.

#### الجدول.1.III. قيمة الطول الموجي الأعظم لصبغة BM

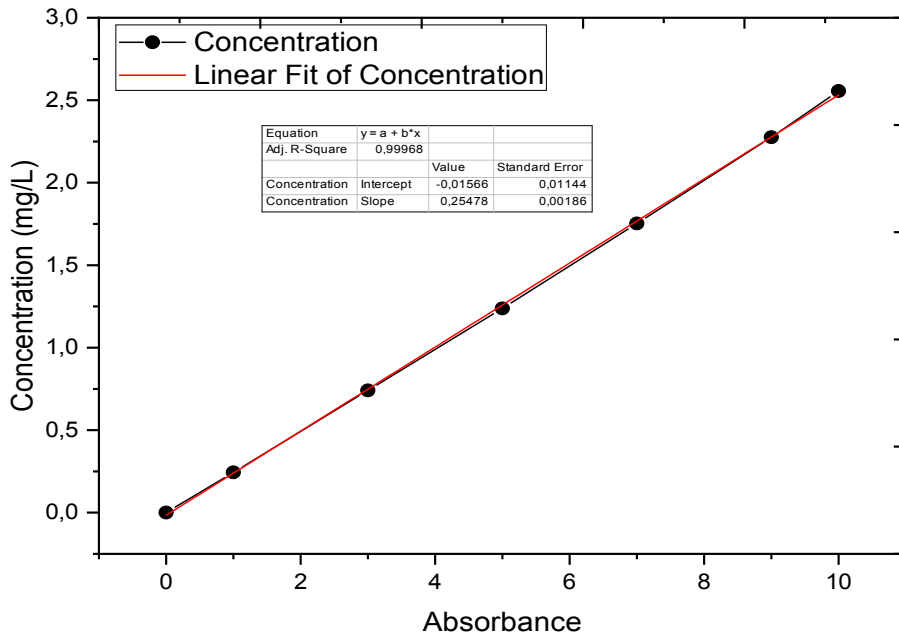
الصبغة	ازرق المثلين
الطول الموجي الأعظم	664

### 1.3.III معيرة محلول أزرق المثلين

منحنى المعايرة يتم إنشائه من خلال تحضير عدة محاليل مخففة بتركيز مختلفة للصبغة (BM)، وتقاس الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم، الخاصة بصبغة (BM) حيث تعطى النتائج المتحصل عليها في الجدول (2.I). ومن خلال نتائج الجدول الأخير قمنا برسم منحنى المعايرة الذي يعبر عن قيمة الامتصاصية بدلالة التركيز، كما هو موضح في الشكل (6.III)

الجدول 2.III. نتائج تحليل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV.Vis) لمحاليل الصبغة (BM)

رقم المحلول	1	2	3	4	5	6
التركيز (mg/L)	1	3	5	7	9	10
الامتصاصية (1/cm)	0.2442	0.7411	1.2376	1.7532	2.2754	2.5563

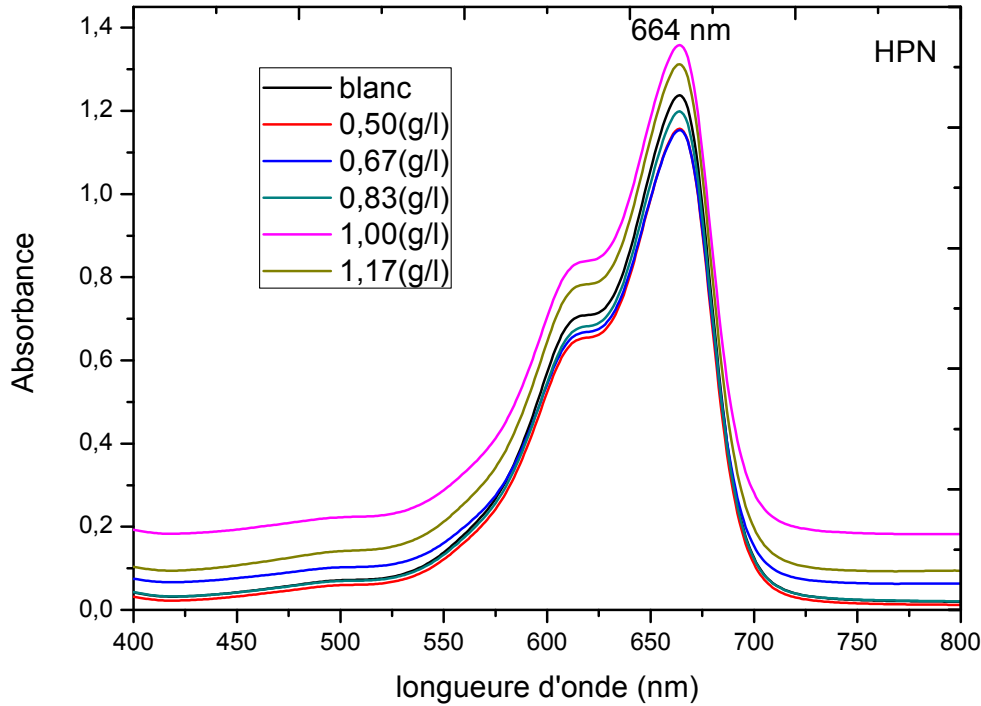


الشكل 6.III. منحنى معايرة صبغة أزرق المثلين

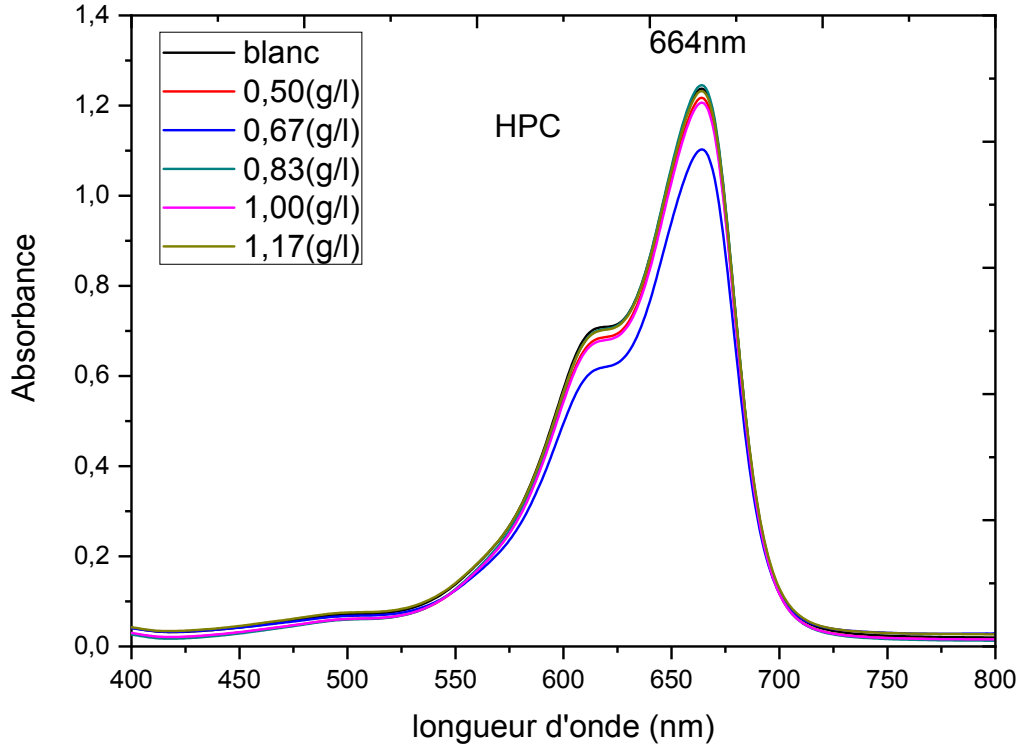
### III.2.3. نتائج الإمتزاز بواسطة الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية

لقياس كفاءة ظاهرة الإمتزاز للمادة التي قمنا بدراستها، استخدمنا مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. تعتمد هذه الدراسة على مقارنة تركيز صبغة أزرق الميثيلين (BM) في المحلول قبل وبعد استخدام المادة المنتجة والمستخدم لظاهرة الإمتزاز. لذلك من الضروري إجراء معايرة لمحلول صبغة (BM) لتتبع ظاهرة الإمتزاز بشكل أفضل.

لقد تم الحصول على طيف الإمتزاز للأشعة فوق البنفسجية-المرئية كما هو موضح في الشكلين (5.3) و(6.3) للمسحوقين HPN و HPC على التوالي.



الشكل III.7 طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لإمتزاز صبغة BM من طرف HPN



### الشكل.8.III. طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لإمتزاز صبغة BM من طرف HPC

انطلاقاً من تحليل منحنيات الشكلين (7.III, 8.III) تحصلنا على الجدول 3.III. الذي يحتوي على تركيز الإمتزاز  $C_a$  عند أعظم قيمة للطول الموجي لأزرق المثيلين وقيمتها 664 nm. بحيث نقيس في كل مرة قيمة الامتصاصية عند الطول الموجي الأعظم من منحنيات التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية لكل من HPN و HPC ، ثم نستخرج القيمة الموافقة لتركيز أزرق المثيلين الممتص من طرف الهيدروكسيباتيت انطلاقاً من منحنى المعايرة لصبغة أزرق المثيلين والنتائج موضحة في الجدول 3.III.

نود أن نذكر بأن العينة التي قمنا بتصفيتها لها تركيز  $C_0 = 5\text{mg/l}$  من أزرق المثيلين.

### الجدول 3.III. تركيز الإمتزاز الناتج $C_a$ من أجل قيم مختلفة للهيدروكسيباتيت HPN و HPC

تركيز HP (g/l)	0.5	0.67	0.83	1.00	1.17
$C_a$ تركيز الإمتزاز للمسحوق HPN	1.1572	1.1539	1.1988	1.3584	1.3123
$C_a$ تركيز الإمتزاز للمسحوق HPC	1.2174	1.1029	1.2454	1.2065	1.2324

من خلال نتائج الجدول.3.III. نحصل على الجدول 4.III. الذي يعرض تركيز ملون أزرق المثلين عند التوازن ( $C_e$ ) والمردود( $R\%$ ) الموافق لكل قيمة من تركيز الهيدروكسيباتيت المختارة و التي تم حسابها بالعلاقات التالية:

$$C_e = C_0 - C_a$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

$C_e$ : التركيز عند الاتزان (mg/L).

$C_0$ : التركيز الابتدائي للمادة الممتزة و قيمتها 5(mg/L).

$R\%$ : مردود الإمتزاز.

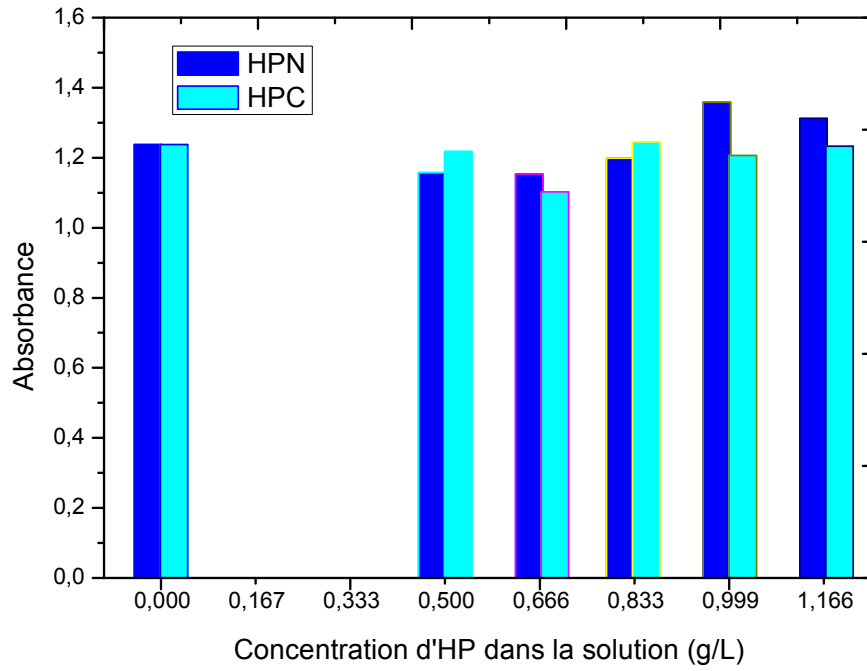
**الجدول.4.III.** يوضح تركيز HP والتركيز عند التوازن ( $C_e$ ) والمردود( $R\%$ )

تركيز HP (g/L)	HPN		HPC	
	$C_e$ (mg/l)	R%	$C_e$ (mg/l)	R%
0.5	4.6752	6.5	4.9184	1.6
0.67	4.6618	6.8	4.4558	10.9
0.83	4.8432	3.1	5.0315	---
1	5.4880	---	4.8744	2.5
1.17	5.3018	---	4.9790	0.4

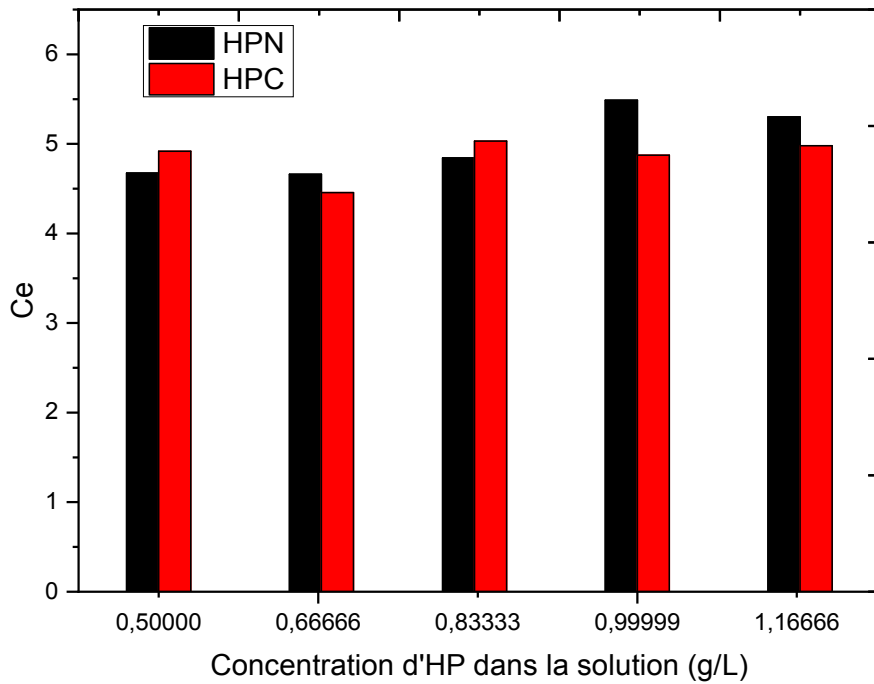
التمثيل البياني للنتائج المدونة في الجدولين (4.III) و (3.III) يمكننا من رسم التمثيليين البيانيين (9.III) (10.III) حيث نلاحظ أن نسبة الامتصاصية تعطي قيم متفاوتة و غير مستقرة حيث نلاحظ أن أكبر قيمة للمردود عند التركيز 0.67(g/L) بنسبة 10.9 و 6.8 بالمائة في كل من HPC و HPN على التوالي.

بالنسبة للقيم المبينة بنقاط متقطعة في الجدول أعلاه فإننا لا يمكننا حسابها و هذا راجع للتشتت الضوء الحاصل على حبيبات مسحوق الهيدروكسيباتيت.

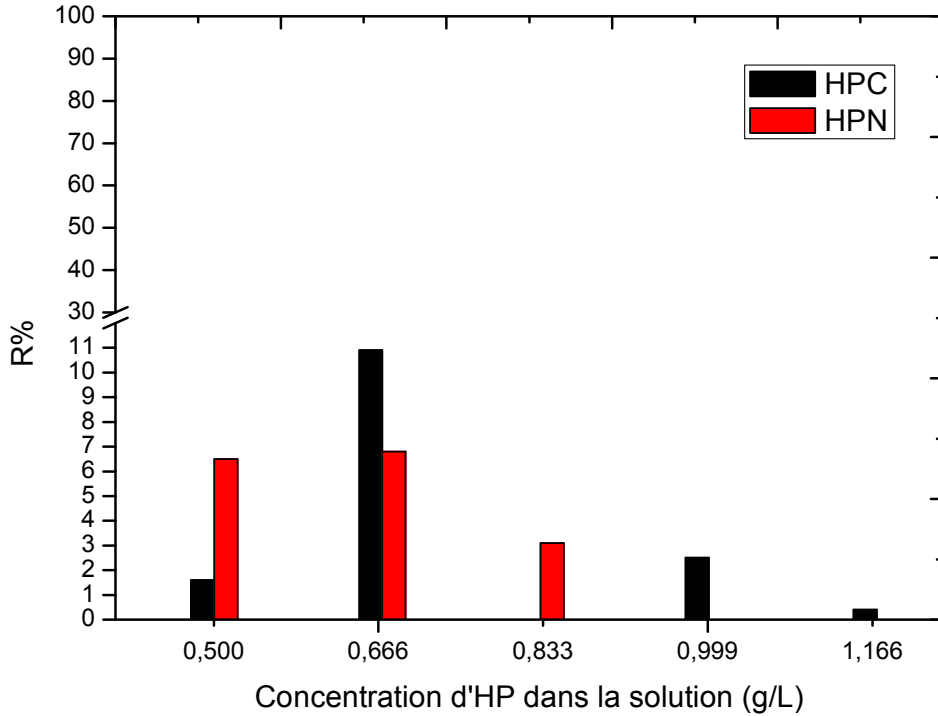
وهذا انعكس عن تغيرات كل من المردود R والتركيز عند التوازن  $C_e$  كما هو موضح في الشكلين (9.III) و (10.III) على الترتيب.



الشكل.9.III. تغيرات امتصاصية كل من HPC ,HPN بدلالة تركيز HP في المحلول.



الشكل.10.III. تغيرات التركيز عند التوازن Ce بدلالة تركيز HP في المحلول



الشكل 11. III. تغيرات المردود R % بدلالة تركيز الهيدروكسيباتيت في المحلول

من خلال تحليل نتائج الشكل 9.III. إن الهيدروكسيباتيت قامت بتصفية المحلول إلا أن المردود كان ضعيف لأن تركيز المحلول كان كبير، كما نلاحظ أن المادة HPC تصفي أحسن من المادة HPN وهذا قد يعزى إلى أن المسحوق الثاني لا يحتوي على ثلاثي كالسيوم الفوس



# الخلاصة العامة

إن من أهم نتائج هذا البحث هو التمكن من تحضير مركب الهيدروكسيباتيت ذو الصيغة الكيميائية.  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  والذي تم تحضيره في المخبر انطلاقاً من مواد كيميائية  $(Ca(OH)_2)$  و  $H_3PO_4$  حيث تم تحضيره بطريقتين مختلفتين. فقد درسنا تأثير درجة الحرارة على استقرار بنية الهيدروكسيباتيت ونتيجة استعماله في تصفية المياه الملوثة.

لقد استعملنا لهذا الغرض عدة تقنيات لدراسة الخصائص الحرارية للعينات المحضرة أهمها مطيافية الأشعة تحت الحمراء المزودة بتحويل فورييه (FTIR) و حيود الأشعة السينية (DRX) مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV.Vis).

حيث قمنا بعد تحضير العينة بتجفيفها عند 100 درجة مئوية ثم كلستها عند 900 درجة مئوية أين قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة فوجدنا انه مع ارتفاع درجة الحرارة يكون مركب الهيدروكسيباتيت أكثر استقراراً حيث نلاحظ انه عند درجة الحرارة 100 درجة مئوية يكون المركب مازال في طور التشكل حيث تكون الروابط مختلطة وغير واضحة وهذا عند دراستها بتقنية FTIR أما عند درجة الحرارة 900 درجة مئوية يكون الهيدروكسيباتيت قد تشكل وظهر جميع الروابط الداخلة في تركيبه وهذا بالنسبة للعينتين أما في تقنية DRX نلاحظ قمم عريضة و ذات شدة ضعيفة في درجة الحرارة 100 درجة مئوية أم عند درجة الحرارة 900 درجة مئوية نلاحظ قمم ضيقة و ذات شدة كبيرة كما لاحظنا ظهور طور جديد لمركب الهيدروكسيباتيت وهو ثلاثي كالمسحوق الفوسفات ذو الصيغة الكيميائية  $Ca_3(PO_4)_2$  حيث يعتبر هذا الطور من الأطوار الدخيلة غير مرغوب فيها لانحلاله السريع في الوسط الحي . يوجد لهذا الطور بنيتان هما:  $\beta - Ca_3(PO_4)_2$  و  $\alpha - C_3(PO_4)_2$ . ان الطور الذي ظهر لنا هو  $\beta - Ca_3(PO_4)_2$  حيث لهذا الطور ترتيب احسن للذرات مقارنة مع الطور الأخر .

لقد ظهر هذا الطور عند الزاوية  $2\theta = 31.4^\circ$  و  $2\theta = 34.8^\circ$ . وهذا في المركب الذي حضر بالطريقة الأولى HPC أما بالنسبة للطريقة الثانية HPN لقد ظهر هذا الطور عند الزاوية  $2\theta = 31^\circ$  و  $2\theta = 32.07^\circ$ .

كما استعملنا الهيدروكسيباتيت المحضر بطريقتين في تصفية المياه الملوثة، حيث قمنا بتلوين الماء بواسطة صبغة أزرق الميثيلين، ثم قمنا بإضافة تراكيز مختلفة من مركب الهيدروكسيباتيت وقمنا بدراسة نسبة تصفية الهيدروكسيباتيت لهذه الصبغة من خلال مطيافية الأشعة فوق بنفسجية-المرئية (UV.Vis) حيث لاحظنا أن نسبة التصفية كانت منخفضة .

كما استنتجنا أن مركب الهيدروكسيباتيت المحضر بالطريقة الثانية أحسن من مسحوق الهيدروكسيباتيت المحضر بالطريقة الأولى، وهذا من حيث النقاوة. أما من حيث التصفية فان الهيدروكسيباتيت المحضر بالطريقة الأولى أفضل من الهيدروكسيباتيت المحضر بالطريقة الثانية، وهذا راجع إلى تواجد عنصر جديد في المسحوق وهو الطور  $\beta - Ca_3(PO_4)_2$  بالإضافة إلى الهيدروكسيباتيت.

الملحق

### أهم الأطوار الناتجة عن عدم استقرار بنية الهيدروكسيباتيت

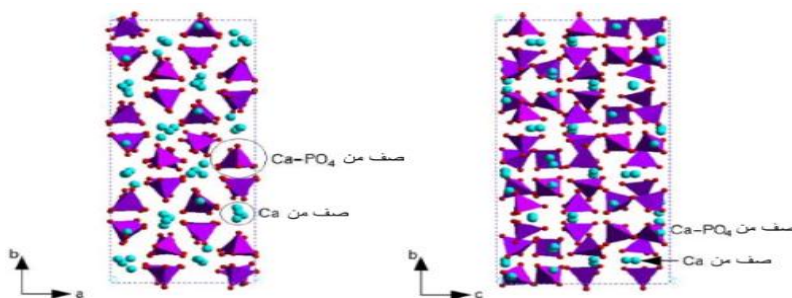
إن للهيدروكسيباتيت أطوار تظهر بالمعالجة الحرارية خاصة منها عملية التليد الناتجة عموما عن عدم توفر صيغته الكيميائية المثالية وهي أساسا مرتبطة بقيمة النسبة Ca/P التي تختلف باختلاف طبيعة المواد المستعملة في استخراج هذه المادة. ومن أهم الأطوار الناتجة نذكر على سبيل المثال أهمها توقعاً وهما أكسيد الكالسيوم CaO و ثلاثي كالسيوم الفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$  [47] فإذا كانت نسبة Ca/P أكبر من 1.67 يكون الطور الأكثر توقعاً في الظهور هو CaO، الذي يتسبب في عدم تناسق داخل العينة بسبب القوة الناتجة عن تزايد حجم  $Ca(OH)_2$  [48]. أما عن الطور  $Ca_3(PO_4)_2$  فيتكون من أجل قيم Ca/P أقل من 1.67 هذا الطور يتميز بسرعة تدهوره داخل الجسم الحي (Biodégradable) [48]. وفيما يلي نعرف بالطورين السابقين أكسيد الكالسيوم CaO وثلاثي كالسيوم الفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$  بشكل أوسع.

### ثلاثي كالسيوم الفوسفات

يكون الهيدروكسيباتيت أكثر استقراراً عند مجالات درجات الحرارة الأكبر من  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  أو بزيادة إضافات (كالفلور، المغنيزيوم، الكلور..) أو زيادة مدة التليد. من أهم الأطوار التي يمكن للهيدروكسيباتيت أن يتحلل إليها هي ثلاثي كالسيوم الفوسفات (TriCalciumPhosphate) ذو اللون الأبيض والصيغة الكيميائية  $Ca_3(PO_4)_2$  [49]، حيث يعتبر هذا الطور من الأطوار الدخيلة الغير مرغوب فيها نظراً لانحلاله السريع في الوسط الحي وقد نجد لهذا الطور بنيتان هما  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$  و  $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$  [49] حيث أن الطور ذو البنية  $\alpha$  من ناحية الذريان والانحلال يكون أسرع من الهيدروكسيباتيت  $HA$   $\alpha - TCP > \beta - TCP > HA$  [50] هذا ما جعل الباحثين في هذا المجال يعتقدون أن TCP ذو النسبة (Ca/P=1.50) بمثابة مادة تزيد في نسبة الانحلال داخل المركب [51]، لكن من جهة أخرى يستطيع أن يبطئ عملية التصدع داخل نفس المركب [52]، وفي ما يلي نقدم الطورين الممكنين لثلاثي كالسيوم الفوسفات

( $\alpha - TCP$  و  $\beta - TCP$ ) لتتوقف عند خصائصها سواء كانت ايجابية أو سلبية للهيدروكسيباتيت.

$\alpha - TCP$  يبين الشكل (X)  $\alpha - TCP$  [53].



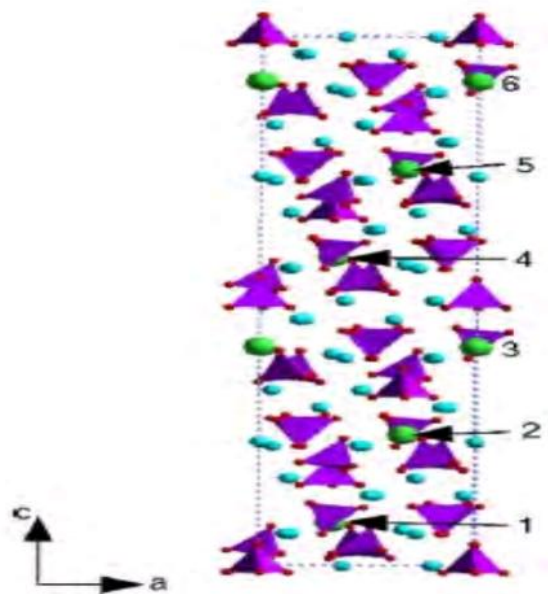
الشكل 1.IV. ومسططان لوحدة خلية  $\alpha - TCP$  على المستويان (a,b) و (b,c) أين تشاهد ذرات Ca (بلون أزرق) وهرم مثلث الوجوه يمثل مجموعة  $PO_4$  (بلون بنفسجي) [53].

لهذا الطور بنية أحادية الطور (Monoclinique) حيث هناك 24 وحدة ذات الصيغة  $Ca_3(PO_4)_2$  بمعنى 312 ذرة في وحدة خلية [54]

من للشكل (1.IV) يمكننا الجزم بان الخلية تتكون من نوعين من الصفوف الأيونية باتجاه [001]، إحداها متكونة من ايونات  $Ca_{+2}$  و الأخرى من الزوجين  $(Ca_{+2}, PO_4^{-3})$  [55]. يمكن لهذا الطور أن يستقر تحت تأثير بعض الإضافات مثل Mg, Zn, Si [57.56].

$\beta - TCP$ . يبين الشكل 2.IV. خلية و  $\beta - TCP$  [53].

الشكل 2.IV. مسقط لوحدة خلية  $\beta - TCP$  على المستوي (a,c) أين نشاهد ذرات Ca (بلون أزرق) وهرم مثلث الوجوه يمثل مجموعة  $PO_4$  (بلون بنفسجي) مع كرات كبيرة خضراء تمثل نصف ذرات الكالسيوم Ca في الخلية [53].



الشكل 2.III. مسقط لوحدة خلية  $\beta - TCP$  على المستوي (a,c) أين نشاهد ذرات Ca (بلون أزرق) وهرم مثلث الوجوه يمثل مجموعة  $PO_4$  (بلون بنفسجي) مع كرات كبيرة خضراء تمثل نصف ذرات ال Ca في الخلية [53].

لهذا الطور ترتيب أحسن منه الذرات بالمقارنة مع الطور  $\alpha - TCP$  حيث يمتلك 21 وحدة ذات الصيغة  $Ca_3(PO_4)_2$  بمعنى 273 ذرة في خلية واحدة [58] لهذا الطور بنية موشور سداسي ويملك ثوابت الشبكة التالية  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   
 $a=b=10.439\text{Å}, c=37.375\text{Å}$

# قائمة المراجع

## المراجع

- [1] م. أسعد، ن. غنام، ع. خليل، دراسة تحضير المركب الكيميائي هيدروكسي الأباتيت اعتمادا على قشر بيض الدجاج كمصدر طبيعي لاستخدامها طبييا، المجلد (38)، العدد (6)، 2016.
- [2] S. Stephane, etude des effets d'auto irradiation dans des matériaux à structure apatitique, thèse de doctorat, université paris xi orsay, france, (2000).
- [3] I. El hammari, synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : processus d'adsorption, thèse de doctorat, université mohammed de rabat, maroc, (2007)
- [4] H.Bendellali. S.hamdaoui, elaboration d'un composite hydroxyapatite/zéolithe et son application à la rétention du mélange ternaire pb-cd-ni en milieu aqueux, université a.mira-bejaia, 2015
- [5] O. Britel, modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique, du phosphate de calcium apatitique carbonaté, thèse de doctorat, université de rabat, maroc, (2007).
- [6] ج. بلعمري، دراسة خصائص الهيدروكسياباتيت المستخلصة من عظم البقر. 2005.
- [7] Demnati, développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux, thèse de doctorat, université de toulouse, france, (2011).
- [8] E.M.R. Munoz, hydroxyapatite-based materials: synthesis and characterization, biomedical engineering – frontiers and challenges, pp 75-98, (2011).
- [9] M. Mourabet, modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphates de calcium, thèse de doctorat, université de kénitra, maroc, (2014).
- [10] D. Pinchon, etude d'efficacité du dépôt d'hydroxyde de calcium : comparaison de l'irrigation passive par ultrasons et du terminator xp-endo. Université de toulouse. 2016
- [11] I. Gutowska, Z. Machoy, B. Maaghalinski, The role of bivalent metals in hydroxyapatite Structures as revealed by molecular modeling with the hyperchem software, journal of Biomedical Materials Research Part A, (75A) 788-793 .



- [12] S. Joschek, BNies, R. Kortz, A. Gopferich, Chemical and Physico-chemical characterization of porous Hydroxyapatite Ceramics Made of Natural Bone, *Biomaterials* 21.2000 pp.1645-1658.
- [13] C. Benaqqa, etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique, thèse de doctorat, insa de lyon, france, 2003.
- [14] M. Chkeir, synthé se de gel phosphocalciques issus de déchets industriels carbonates caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique, thèse de doctorat, université de toulouse, france, 2011.
- [15] S. M. Ameziane, etude du procédé d'adsorption de la tétracycline par une hydroxyapatite valorisée à partir des os de poulet université a. M. Oulhadj – bouira, 2018
- [16] K. Nouari.Z. Oulbani, elimination du l'acide phtalique par adsorption sur une hydroxyapatite préparée à partir d'os bovin, universite akli mohand oulhadj – bouira. 2018.
- [17] ع. كرموش، استعمال كربون نشط محضر من مشتقات نخيل التمر (نواة تمر الدقلة) في معالجة المياه المستعملة الحضريّة دراسة مقارنة، أطروحة دكتوراه، ورقلة، جامعة قاصدي مرباح، ص، 51، 58، 59. 2017.
- [18] م. واصل، كيمياء الحفر و السطوح، الطبعة الأولى، دار النشر للجامعات، مصر، 2004.
- [19] N.I.levine, physical chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, megraw-hill, singapore, 1988.
- [20] A. M.hussein, synthesis of hydroxybatite nanabarticles, assistant lecturer, dental biomaterials, mansoura university, 2015.
- [21] B. Meriem, traitement de l'eau de mer par hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs, mémoire de master, djilali bounaama, khemis miliana, 2016-2017.
- [22] H. Abdulrahman. I. Tijani, B. A. Mohammed, et al., "from garbage to biomaterials: an overview on egg shell based hydroxyapatite," *journal of materials*, vol. 2014, article id 802467, 6 pages, 2014.
- [23] Z. Hatim, j. Maghnouj, m. El-kahlaoui, f. Abida, préparation de biocéramiques d'hydroxyapatite à partir de poudre obtenue par précipitation en milieu aqueux, université el-jadida, maroc, 2006
- [24] M. Banu, mise en forme d'apatites nanocristallines : céramique et ciment, thèse de doctorat, inp de toulouse, france, 2005.

- [25] S. Saria, H. Djebabri, préparation et caractérisation des hydroxyapatite, université mohamed khider de biskra, 2019.
- [26] Kanye, l'effet de la dentisterie contenant de l'apatite sur les lésions des caries artificielles, journal of dental hygiene 38, 364-366, 1988.
- [27] A. Boyer, synthèse, caractérisation et evaluation biologique des additifs de silicate de phosphocalcium glucides, italie, 2014.
- [28] S. Diallo garcia. Les hydroxyapatites, une plateforme atypique modifiable par synthèse : vers un positionnement actif. Université pierre et marie curie 2012.
- [29] R.R. Sheha, comportement d'adsorption des ions zinc (ii) sur le composé hydroxyapatite, journal of colloid and interface sciences, 310, pp. 18-26, 2007.
- [30] D. Marchat, fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique : étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, université de limoges, france, 2005.
- [31] A. Slószarczyk, C. Paluskiewicz, M. Gawlicki & Z. Paszkiewicz, the ftir spectroscopy and qxd studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different ca/p ratios, ceramics international, 23, pp 297–304, 1997.
- [32] Y. Liu, D. Hou, g. Wang, A simple wet chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite nanorods, materials chemistry and physics., 86, pp 69–73, 2004.
- [33] ن. صبتي، تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم وتضيفها، مذكرة لنيل شهادة الماجستير في الفيزياء، جامعة منتوري قسنطينة، 2010.
- [34] S. Boussaria, H. Djebabri, Préparation et caractérisation des hydroxyapatite, mémoire de master, université mohamed khider de biskra, 2019.
- [35] ن. بالخرفي وبسمة بوليفة، نمذجة حركية إمتزاز صبغة أزرق الميثيلين على طين طبيعية، مذكرة ماستر، ورقة، جامعة قاصدي مرباح، ص 8، 2019.
- [36] R. Tafer, photodegradation direct et induit de micro-polluants organique (cas d un colorant azotique), mémoire magister en chimi, 11 février 2007.
- [37] S. Nadir, A. Belainass et A. I. Synthèse par neutralisation d'une hydroxyapatite pure a partir de l'acide orthophosphorique technique et de la calcite. *Phosphorus, sulfur; and silicon*, 19%. Vol. 112. pp. 33.

[38] Caroline J. Wilcock, Piergiorgio Gentile, Paul v. Hatton, Cheryl A. Miller. Rapid Mix Preparation of Bioinspired Nanoscale Hydroxyapatite for Biomedical Applications. journal of visualized experiments. [www.jove.com](http://www.jove.com).

[39] أ. حرباء، دراسة الخصائص الفيزيائية و النشاط الحيوي للهيدروكسيباتيت الطبيعي  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  مذكرة ماستر، جامعة منتوري قسنطينة، 2009 .

[40] ن. حمروني، ع. بليلة، الدراسة البنيوية و الضوئية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017 .

[41] م. حريز بلقاسم، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2012.

[42] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.

[43] ح. بن سالم، دراسة الخصائص البنيوية و الكهربائية لشرائح أكسيد القصدير  $SnO_2$  مطعم بالأنتيموان Sb موضع بطريقة الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2014.

[44] A. Khawwam mohammed, studying the effect of annealing on the structural and optical properties of  $(Zn_{x-1} Fe_x O)$  thin films prepared by chemical spray pyrolysis method, thesis the degree of m.sc, diyala university, iraq, 2014.

[45] م. ع. منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Cu) المحضر بطريقة APCVD ، المجلد 5، العدد 2، 2012.

[46] M. L. Djeddou, influence de température de propriétés des couches minces d'oxyde de nickel dopé fer et élaboré par la technique spray pneumatique, mémoire de magister, université med khider biskra, 2017.

[47] S. Joschek, B. Nies, R. Krotz, A. Gopferich, Chemical and Phtsico-chemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone. Biomaterials 21 pp.1645-1658-2000.

[48] A. Ababou and d. bernache-assollant, <<sintering hydroxyapatite with different dditives>>. In Fourth EuroCeramics(Biomaterials), vol. 8, ed.A. Ravaglioli. pp. 185-190.1995.

[49] Y. Chen, X. Miao , <<thermal and chemical stability of fluoroyddroxtapatite ceramics with different.uorine contents>>. Biomaterials, 8 April 2004.

- [50] G.Vereecke, J. Lemaitre <<Calculation of the solubility diagrams in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KOH-HNO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ >> . J. Crystal Growth ;104 :820-32 .1990.
- [51] C.P.A.T.Klein,A.A.Driessen ,K. de Groot and A.van den Hooff,<<Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue>>.J.Biomed Mater.Res. , 17,769-784 ;1983 .
- [52] T. Nonami and F. Wakai,<<Evaluation of crack propagation in hydroxyapatite by double-torsion method in air ,water and toluenc>>.J . Ceram .Sot .Jpn., Znt. Edn,103,639-643. 1995.
- [53] X. Yin, M. J. Stott, A. Rubio, << $\alpha$  -and  $\beta$  -tricalcium phosphate : A density functional study >>. physical review b 68 ,205205. 17 november 2003.
- [54] M. Mathew, L.W. Schroeder, B. Dickens, and W.E.Brown,<<The crystal structure of  $\alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ >> ,Acta Crystallogr.,Sect.B : Struct.Crystallogr.Cryst. Chem.33,1325.1977.
- [55] K, Okada and J.Ossaka, <<Structure of potassium sodium sulfate and tripotassium sodium disulphate>>, Acta Crystallogr., Sect.B :Stuct.Sci .36 ,919.1980.
- [56] H. Kawamura,A.Ito,S.Miyakawa,P. Layrolle,K.Ojima,H.Naito,N.Ichnose,and T. Tateishi,<<Stimulatory effect of zinc-releasing calcium phosphate implant on bone formation in rabbit femora>>.J.Biomed.Mater.Res.50.184.2000.
- [57] X. Yin,L. Calerin, M.J.Stott,and M.Sayer,<<Density functional study of structural, electronic and vibrational properties of Mg- and Zn-doped tricalcium phosphate>> Biomaterials 23 4155.2002.
- [58] B. Dickens, L. W. Schroeder, and W.E.Brown, J. Solid State Chem, <<Vibrational Properties of Mg-and Zn- doped tricalcium phosphate>>Biomaterials.10,232.1974.

## ملخص

الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو تحضير مادة الهيدروكسيباتيت  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (HAP) بطريقتين مختلفتين (HPC وHPN) اعتمادا على مركبات كيميائية، هيدروكسيد الكالسيوم  $(Ca(OH)_2)$  وحمض الفوسفوريك  $(H_3PO_4)$ ، ليتم استخدامها في تصفية المياه الملوثة بأزرق الميثيلين. تم استخدامنا مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) وتقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) لتوصيف المساحيق المحضرة. أما تقنية (UV-Vis) فقد استعملت لمعرفة مردود مادة الهيدروكسيباتيت في تصفية (HAP) المياه الملوثة بخاصية الإمتزاز.

أظهرت النتائج أن مسحوق HPN أحسن من مسحوق HPC من حيث الاستقرار البلوري لوجود طور آخر من الهيدروكسيباتيت غالب في المسحوق الثاني و المتمثل في  $\beta - Ca_3(PO_4)_2$  أقل استقرارا من الناحية البنيوية بالنسبة لمادة الهيدروكسيباتيت. أما من حيث التصفية فإن مسحوق HPC هو الأفضل، هذا يعني أن الطور الأقل استقرارا يعتبر الأكثر فعالية في عملية الإمتزاز.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدروكسيباتيت (HAP)، أزرق الميثيلين (BM)، الإمتزاز، FTIR، DRX، UV-Vis.

## Résumé

L'objectif de cette étude est la préparation de l'hydroxyapatite (HAP), par deux méthodes (HPC et HPN) à partir de l'hydroxyde de calcium  $(Ca(OH)_2)$  et l'acide phosphorique  $(H_3PO_4)$ , afin de l'utiliser dans la purification des eaux pollués (le bleu de méthylène est considéré comme polluant). Pour la caractérisation de poudres préparées, nous avons utilisé le FTIR et le DRX. Quand à l'évaluation de l'efficacité de ce produit dans la purification de l'eau polluée, nous avons utilisé l'UV-Vis.

Les résultats obtenus ont donné que la poudre HPN est meilleur que HPC en terme de stabilité cristalline, puisque une autre phase d'hydroxyapatite est prédominante dans la poudre HPC à savoir  $\beta - Ca_3(PO_4)_2$  qui est structurellement moins stable que HAP. Alors concernant la purification des aux la poudre HPC est la meilleur, ce qui signifie que la phase la moins stable est la plus efficace dans le processus d'adsorption.

**Mots clés :** hydroxyapatite, bleu de méthylène, adsorption, FTIR, DRX, UV-Vis.