الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة -

**كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة**
**قسم علوم المادة**

# أطروحة
# مقدمة لنيل شهادة
# دكتوراه الطور الثالث (LMD)

**من اعداد:**
**فارس أسماء**

**ميدان:** علوم المادة
تخصص: فيزياء المواد

***العنوان***

## تحضير و دراسة خزفيات الولسطانيت الحيوية ذات الأساس $SiO_2$ و CaO

تاريخ المناقشة : 2025/07/08
لجنة المناقشة :

| | | | |
|---|---|---|---|
| شمام فيصل | أستاذ تعليم عالي | جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي | **رئيسا** |
| زواي سهيلة | أستاذ محاضر- أ- | جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي | **مؤطرا** |
| خشبة مراد | أستاذ محاضر- أ- | جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي | **ممتحنا** |
| مزاهي فاطمة الزهراء | أستاذ تعليم عالي | جامعة محمد بوضياف –مسيلة- | **ممتحنا** |
| بوزرارة فرحات | أستاذ تعليم عالي | جامعة محمد الصديق بن يحيى–جيجل- | **ممتحنا** |

السنة الجامعية: 2024/2025

# الملخص


يمكن تلخيص هذا العمل في أنه يبحث كيفية تأثير درجة حرارة المعالجة الحرارية على التحولات الطورية أثناء تحضير مسحوق الولسطانيت ($CaSiO_3$) النشط حيويا، بالاعتماد على أكسيد الكالسيوم CaO المعاد تدويره من قشر بيض الدجاج المتوفر بكثرة، بالإضافة إلى غبار السيليكا كمصدر لأكسيد السيليسيوم $SiO_2$. و تم توظيف عدة تقنيات لدراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و كذا الخصائص الحيوية لهذا المركب المحضر، من بينها التحليل بالأشعة السينية (XRD) و بفلورة الأشعة السينية (XRF) و باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) و كذا المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

و تهدف هذه الدراسة إلى تحسين خصائص مركب الولسطانيت المعد من ثم تقييم نشاطه الحيوي، وهذا بالاعتماد على هدرتة مسحوق أكسيد الكالسيوم. حيث بينت النتائج مدى تأثير المعالجة بالماء المقطر على الحجم الحبيبي وبالتالي تحسين التلبيد.

كما أظهرت النتائج تشكل β-ولسطانيت كطور رئيسي عند 1000°C و التحول إلى α-ولسطانيت عند 1250°C، و من خلال نتائج غمس مساحيق الولسطانيت في سائل الفيزيولوجي المحاكى (SBF) تبين أن لدرجة حرارة المعالجة تأثير كبير على مراحل التفاعل ولسطانيت- سائل الفيزيولوجي المحاكى، فلاحظنا أن تشكل الأباتيت على سطح عينات α-ولسطانيت يكون أسرع من β-ولسطانيت. وفي الأخير تغطي طبقة الأباتيت الكربوني (CAP) سطح β-ولسطانيت، بينما تتشكل على سطح عينات α-ولسطانيت طبقة من الكربونات الهيدروكسي-أباتيت (CHA)، مما يثبت مدى ارتباط الاستجابة البيولوجية بتغير البنية البلورية للولسطانيت.

وفي الأخير يمكن القول أن مركب الولسطانيت المحضر في هذه الدراسة من المواد المهدرة له قابلية لأن يكون مادة نشطة حيويا.



**الكلمات المفتاحية:** الولسطانيت، قشر البيض، غبار السيليكا، المعالجة الحرارية، سائل الفيزيولوجي المحاكى، الأباتيت الكربوني، الكربونات الهيدروكسي-أباتيت.

# Abstract

This study examines the impact of sintering temperature on phase transformations during the preparation of bioactive wollastonite ($CaSiO_3$) powder. The process utilizes calcium oxide (CaO) recycled from chicken eggshells, which are abundantly available, along with silica fume as a source of silicon dioxide ($SiO_2$). Several techniques were employed to investigate the physical, chemical, and biological properties of the prepared compound. Among these techniques were X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM).

The study also aims to enhance the properties of the synthesized wollastonite and evaluate its bioactivity through the hydration of calcium oxide powder. The results revealed that treatment with distilled water influenced particle size, subsequently improving the sintering process.

Additionally, the findings indicated the formation of β-wollastonite as the primary phase at 1000°C, with a transition to α-wollastonite at 1250°C. Immersing wollastonite powders in simulated body fluid (SBF) demonstrated that sintering temperature significantly impacted the interaction stages between wollastonite and SBF. It was observed that apatite formed more rapidly on the surface of α-wollastonite samples compared to β-wollastonite. Finally, a carbonated apatite (CAP) layer covered the surface of β-wollastonite, whereas a hydroxy-carbonate-apatite (CHA) layer formed on α-wollastonite samples. This indicates a strong correlation between biological response and the crystalline structure of wollastonite.

In conclusion, it can be said that the wollastonite compound prepared in this study, derived from waste materials, has the potential to serve as a bioactive material.

**Keywords:** Wollastonite; Chicken eggshells; Silica fume; Carbonated apatite; Sintering; Hydroxy-carbonate-apatite; Simulated body fluid.

# Résumé

Cette étude explore l'impact de la température de frittage sur les transformations de phases au cours de la préparation de la wollastonite bioactive ($CaSiO_3$) en poudre. Le processus repose sur l'utilisation d'oxyde de calcium (CaO) recyclé à partir de coquilles d'œufs de poule, ressource abondante, associé à des fumées de silice comme source de dioxyde de silicium ($SiO_2$). Plusieurs techniques ont été employées pour analyser les propriétés physiques, chimiques et biologiques du composé préparé. Parmi celles-ci figurent la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence des rayons X (FRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

L'objectif de cette recherche était également d'améliorer les propriétés de la wollastonite synthétisée et d'évaluer sa bioactivité via l'hydratation de la poudre d'oxyde de calcium. Les résultats ont montré que le traitement avec de l'eau distillée influençait la taille des particules, ce qui favorisait le processus de frittage.

De plus, les conclusions ont révélé la formation de β-wollastonite en tant que phase principale à 1000°C, suivie par une transition vers l'α-wollastonite à 1250°C. L'immersion des poudres de wollastonite dans un fluide corporel simulé (SBF) a démontré que la température de frittage affectait significativement les interactions entre la wollastonite et le SBF. Il a été observé que l'apatite se formait plus rapidement à la surface des échantillons d'α-wollastonite comparés à ceux de β-wollastonite. Enfin, une couche d'apatite carbonatée (CAP) a été détectée sur la surface de β-wollastonite, alors qu'une couche d'hydroxy-carbonate-apatite (CHA) s'est formée sur les échantillons d'α-wollastonite. Cela met en évidence une forte corrélation entre la réponse biologique et la structure cristalline de la wollastonite.

En conclusion, il ressort que le composé de wollastonite obtenu dans cette étude, dérivé de matériaux recyclés, présente un fort potentiel comme matériau bioactif.

**Mots-clés :** Wollastonite; Coquilles d'œufs de poule; Fumées de silice; Apatite carbonatée; Frittage; Hydroxy-carbonate-apatite; Fluide corporel simulé.

# إهداء

إن هذا العمل ما هو إلا نبعٌ من فيض كرم الله عز وجل، وقطرةٌ من بحور عطاياه، فهو وحده الميسر والمعين، وبفضله وحده تحققت هذه الثمرة بعد جهدٍ وسنواتٍ من السعي، فله الحمد في الأولى والآخرة، حمداً طيباً مباركاً كما يليق بجلاله وعظيم سلطانه.

أهدي هذه الثمرة الغالية إلى سندي وأمان عمري، أبي الحبيب وأمي الغالية.

إلى روح جدتي العزيزة، رحمها الله وأسكنها فسيح جنانه.

إلى أغلى الناس وأقربهم إلى قلبي، خالتي الحبيبة.

إلى من أجد الأمل في حديثها والنور في ابتسامتها، صديقة دربي.

إلى أجمل عطايا الله وأروع هداياه، إخوتي الأحباء.

# شكر و عرفان

الحمد لله الذي بفضله تتم الصالحات و الصلاة و السلام على سيدنا محمد و على آله و صحبه و من اهتدى بهديه إلى يوم الدين، بادئ ذي بدأ نتوجه بالحمد و الشكر إلى ذي المنة و الامتنان الذي وفقنا لهذا البحث و سدد خطانا، و ما توفيقنا إلا بالله رب العالمين.

أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير إلى الأستاذة المحترمة **زواي سهيلة** أستاذ محاضر- أ - بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة - على اقتراحها لموضوع البحث و إشرافها عليه و تتبعها المستمر و نصائحها القيمة و تفانيها في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج.

كما أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ **شمام فيصل** على قبوله ترؤس لجنة المناقشة، وإلى أساتذتنا الكرام أعضاء اللجنة **الأستاذ خشبة مراد و الأستاذة مزاهي فاطمة الزهراء و الأستاذ بوزرارة فرحات** على تفضلهم بالمشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما لا يفوتني أن أتقدم بشكر خاص وعرفان للأستاذ **فارس عبد الحفيظ** على دعمه وإسهاماته القيّمة، كما أعبر عن خالص شكري للأستاذة **موالكية حسيبة** والأستاذة **قرفة فتيحة** على دعمهما. ولا أنسى أن أتوجه بالشكر والتقدير إلى جميع الزملاء والزميلات على مساندتهم وتشجيعهم خلال مسيرتي البحثية.

و أخيرا أتقدم بالشكر و العرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو بعيد.

# الفهرس

المقدمة العامة..... 01

***الفصل الأول***

**دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الأباتيت و الولسطانيت**

I.1. دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية..... 02

I.1.1. تعريف الخزفيات الحيوية (Bioceramic)..... 02

I.1.2. تصنيف الخزفيات الحيوية و تطبيقاتها..... 02

I.1.3. متطلبات زراعة الخزفيات الحيوية ..... 03

I.2. دراسة مرجعية حول الأباتيت ..... 03

I.2.1. تعريف الأباتيت (Apatite)..... 03

I.2.2. تصنيف و خصائص الأباتيت..... 03

I.2.3. آلية تكوين الأباتيت في نظام $CaO-SiO_2$ ..... 04

I.3. دراسة مرجعية حول الولسطانيت..... 05

I.3.1. تعريف الولسطانيت (Wollastonite) ..... 06

I.3.2.خصائص الولسطانيت ..... 06

1. الخصائص الجيولوجية ..... 06

2. البنية البلورية..... 08

3. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ..... 09

I.3.3. تطبيقات الولسطانيت..... 11

I.3.4. تحضير الولسطانيت..... 12

1. المواد الأولية ..... 12

2. آليات تحضير الولسطانيت ..... 12

2.1. آلية تفاعل الحالة الصلبة (Solid-State reaction ) ..... 12

2.2. آلية الترسيب (Co-precipitation)..... 15

2.3. آلية محلول-هلام (Sol-Gel)..... 17

I.5.3. دراسة الخصائص الحيوية لمركب الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة..... 19

## الفصل الثاني

## الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

II.1.المـــواد الأوليـــة المستـــعملة..... 22
II.1.1. أكسيد الكالسيوم..... 22
1. قشر البيض ..... 22
1.1. عموميات حول قشر البيض ..... 22
2.1. خصائص قشر البيض ..... 23
II.2.1. أكسيد السيليسيوم. ..... 24
II.2. الدراسة التجريبية المتبعة ..... 24
II.2.1. تحضير مسحوق الولسطانيت ..... 24
II.2.2. دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم..... 26
1. تحضير سائل الفيزيولوجي المحاكى SBF..... 26
2. غمس العينات ..... 27
II.3. الأجهزة المستعملة و طرق القياس ..... 28
II.3.1. التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي (TGA-DSC) ..... 28
II.3.2. فلورة الأشعة السينية (XRF)..... 28
II.3.3. حيود الأشعة السينية (XRD) ..... 29
II.3.4. الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)..... 30
II.3.5. المجهر الالكتروني الماسح (SEM)..... 31
II.3.6. المجهر الالكتروني النافذ (TEM)..... 31
II.3.7. الفرن الكهربائي ..... 32
II.3.8. الميزان..... 33
II.3.9. جهاز السحق ..... 33
II.3.10. الغربال..... 34
II.3.11. جهاز الخلط المغناطيسي..... 34

12.3.II. قياس درجة الحموضة ..... 35
13.3.II. الحاضنة الكهربائية ..... 35
14.3.II. قياس تركيز الأيونات ..... 36
15.3.II. قياس الكتلة الحجمية ..... 36
16.3.II. حساب نسبة الفراغات الظاهرية ..... 37

## الفصل الثالث
## النتائج التجريبية ومناقشتها
## المحور الأول: تحليل المواد الأولية

1.III. نتائج تحليل المواد الأولية..... 38
1.1.III. تحضير أكسيد الكالسيوم..... 38
1. الكلسنة الأولى لكربونات الكالسيوم..... 38
1.1. التحليل الحراري..... 38
2.1. التحليل الكيميائي..... 40
3.1. التحليل بحيود الأشعة السينية..... 41
4.1. التحليل بالأشعة تحت الحمراء ..... 43
2.اماهة أكسيد الكالسيوم..... 45
1.2. التحليل بحيود الأشعة السينية..... 45
2.2. التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 46
3. الكلسنة الثانية..... 47
1.3.التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية..... 47
4. تأثير الإماهة على البنية المرفولوجية لأكسيد الكالسيوم ..... 48
2.1.III. أكسيد السيليسيوم ..... 50
1.التحليل بحيود الأشعة السينية..... 50
2.التحليل الكيميائي..... 50

## المحور الثاني: تحضير و معالجة الولسطانيت حراريا

2.III. تحضير ومعالجة الولسطانيت حراريا..... 52
1.2.III. تحضير الولسطانيت..... 52

1. دراسة تأثير زمن السحق..... 52
2.دراسة التحولات الطورية وآليات التبلور ..... 53
2.2.III. معالجة الولسطانيت حراريا..... 55
1. دراسة تأثير الإماهة..... 55
2. دراسة تأثير درجة حرارة على المعالجة الحرارية و التبلور..... 57
1.2. تأثير درجة الحرارة على المعالجة الولسطانيت الحراريا..... 57
2.2. تأثير درجة الحرارة على تبلور الولسطانيت..... 58
1.2.2. التحليل بحيود الأشعة السينية..... 58
2.2.2. التحليل بالأشعة تحت الحمراء..... 60
3.2.2. التحليل باستخدام المجهر الالكتروني الماسح..... 62

**المحور الثالث: دراسة تأثير التبلور على تشكل الأباتيت**

3.III. دراسة تأثير التبلور على تشكل الأباتيت..... 64
1. دراسة تغير درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى ..... 64
2. دراسة تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ في سائل الفيزيولوجي المحاكى ..... 69
3. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية ..... 75
4. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه..... 82
5. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح..... 86
خلاصة عامة ..... 88
المراجع..... 89

# فهرس الجداول


| رقم الجدول | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| 1.I | تصنيف الخزفيات الحيوية و تطبيقاتها | 2 |
| 2.I | تصنيف و خصائص الأباتيت | 4 |
| 3.I | التركيب الكيميائي للولسطانيت الطبيعي و المحضر | 10 |
| 4.I | الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للولسطانيت | 11 |
| 5.I | المواد الأولية المستخدمة و آليات تحضير الولسطانيت | 12 |
| 1.II | تركيز أيونات SBF و بلازما الدم بـ mmol/l | 26 |
| 2.II | المركبات المستخدمة لتحضير سائل الفيزيولوجي المحاكى بالترتيب | 27 |
| 1.III | التحليل الكيميائي لقشر البيض قبل و بعد الكلسنة | 41 |
| 2.III | الحجم البلوري لمساحيق CaO الناتجة عن المعالجة الحرارية | 43 |
| 3.III | التحليل الكيميائي لغبار السيليكا | 50 |
| 4.III | ملخص خطوات و شروط تحضير المواد الأولية | 51 |
| 5.III | نتائج تأثير الإماهة على الكتلة الحجمية و نسبة المعالجة الحرارية | 56 |
| 6.III | نتائج تأثير درجة الحرارة على معالجة مركب الولسطانيت | 56 |
| 7.III | نتائج تأثير درجة حرارة المعالجة على الحجم البلوري و درجة التبلور للولسطانيت | 60 |
| 8.III | مواضع نطاقات امتصاصFTIR للولسطانيت | 62 |
| 9.III | نتائج قياس درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF لمسحوق عينات الولسطانيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. | 64 |
| 10.III | نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بدلالة زمن الغمس فيSBF للعينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة | 69 |
| 11.III | مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة عند 1000°C | 77 |
| 12.III | مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة حراريا عند 1100°C. | 78 |
| 13.III | مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة عند 1200°C | 80 |
| 14.III | مواضع و خصائص قمم الانعراج للكربونات الهيدروكسي-أباتيت المترسب على العينة المعالجة عند 1250°C. | 82 |
| 15.III | نتائج تغير الحجم البلوري لطبقة الأباتيت على سطح مساحيق الولسطانيت المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة | 82 |
| المخطط 1.I | مراحل تحضير مركب الولسطانيت بآلية تفاعل الحالة الصلبة | 13 |
| المخطط 2.I | مراحل تحضير مركب الولسطانيت بآلية الترسيب | 15 |
| المخطط 3.I | مراحل تحضير مسحوق الولسطانيت بآلية محلول- هلام | 17 |
| المخطط 4.I | مراحل تحضير مسحوق الولسطانيت بآلية تفاعل الحالة الصلبة | 19 |
| المخطط 1. II | يبين المراحل المتبعة لتحضير مسحوق الولسطانيت و تحليله | 25 |
| المخطط 2. II | مراحل تحضير العينات للغمس في SBF | 27 |
| المخطط 1.III | يوضح مراحل تحضير أكسيد الكالسيوم | 37 |
| المخطط 2.III | الطرق المتبعة في تحضير الولسطانيت | 56 |

# فهرس الأشكال


| رقم الشكل | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| 1.I | آلية تشكل طبقة الأباتيت في نظام $CaO-SiO_2$ | 5 |
| 2.I | قائمة الدول المنتجة للولسطانيت | 6 |
| 3.I | عينة الولسطانيت | 7 |
| 4.I | بيان الاتزان للنظام $CaO-MgO-SiO_2$ | 7 |
| 5.I | بيان الاتزان للنظام $CaO-SiO_2$ | 8 |
| 6.I | البنية البلورية للولسطانيت | 9 |
| 7.I | مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت: (1) الاصطناعي، (2) الطبيعي | 10 |
| 8.I | مخططات XRD لمساحيق: (1) رماد قشر الأرز، (2) أكسيد الكالسيوم، (3) غير معقم و ملبد[1h] ، (4) غير معقم و ملبد[2h]، (5) غير ملبد و معقم[4h]، (6) غير ملبد و معقم[8h]،(7) ملبد[1h] و معقم[4h]، (8) ملبد[2h] و معقم[4h]، (9) ملبد [1h] و معقم[8h]، (10) ملبد [2h] و معقم[8h] عند 950°C | 14 |
| 9.I | مخطط أشعة FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضرة بآلية التعقيم (ملبد [2h] و معقم[8h]) عند 950°C | 14 |
| 10.I | مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت المحضرة بآلية الترسيب | 16 |
| 11.I | مخططات FTIR لمساحيق الولسطانيت المحضرة بآلية الترسيب | 16 |
| 12.I | مخطط XRD لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية محلول-هلام | 18 |
| 13.I | مخطط FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية محلول-هلام | 18 |
| 14.I | مخطط XRD لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة | 20 |
| 15.I | مخطط FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة | 20 |
| 16.I | مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت قبل و بعد الغمس في SBF | 21 |
| 17.I | صور SEM لمساحيق الولسطانيت قبل و بعد الغمس في SBF | 21 |
| 1.II | قشر بيض الدجاج المستخدم | 22 |
| 2.II | البنية المجهرية لقشر بيض الدجاج | 23 |
| 3.II | غبار السيليكا المستخدم | 24 |
| 4.II | جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي (TGA-DSC) | 28 |
| 5.II | جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF) | 29 |
| 6.II | جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) | 30 |
| 7.II | جهاز الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) | 30 |
| 8.II | جهاز المجهر الالكتروني النافذ (TEM) | 31 |
| 9.II | فرن كهربائي درجة حرارته القصوى 1100°C | 32 |
| 10.II | فرن كهربائي درجة حرارته القصوى 1600°C | 32 |
| 11.II | ميزان | 33 |
| 12.II | الهاون | 33 |
| 13.II | الغربال | 34 |
| 14.II | جهاز الخلط المغنطيسي | 34 |

| | | |
|---|---|---|
| 15.II | جهاز قياس درجة الحموضة | 35 |
| 16.II | الحاضنة الكهربائية | 35 |
| 17.II | المعايرة باستخدام EDTA | 36 |
| 1.III | التحليل الحراري لقشر البيض | 39 |
| 2.III | مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق قشر البيض | 42 |
| 3.III | مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق قشر البيض المعالج عند درجات حرارة مختلفة | 42 |
| 4.III | مخطط الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لقشر البيض | 44 |
| 5.III | مخططات الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لقشر البيض المعالج عند درجات حرارة مختلفة | 44 |
| 6.III | مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق هيدروكسيد الكالسيوم | 46 |
| 7.III | مخطط امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق هيدروكسيد الكالسيوم | 48 |
| 8.III | مخططات انعراج الأشعة السينية لمساحيق $Ca(OH)_2$المعالجة عند 600°C و 700°C و 800°C لمدة ساعتين | 48 |
| 9.III | الشكل المرفولوجي باستخدام SEM لمساحيق : (1) هيدروكسيد الكالسيوم، (2) أكسيد الكالسيوم. | 49 |
| 10.III | الصورة المجهر الإلكتروني النافذ لمساحيق أكسيد الكالسيوم : (1) الكلسنة الأولى، (2) الكلسنة الثانية | 49 |
| 11.III | مخطط انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم | 50 |
| 12.III | مقارنة مخططات انعراج الأشعة السينية بعد عملية السحق لمدة ساعة و ساعتين | 52 |
| 13.III | منحنى DSC لمسحوق الولسطانيت | 53 |
| 14.III | مخطط انعراج الأشعة السينية للمزيج المعالج عند 700°C لمدة ساعتين | 54 |
| 15.III | مقارنة مخططات انعراج الأشعة السينية للمزيج المسحوق لمدة 2h والمعالج عند 700°C لمدة ساعتين | 54 |
| 16.III | منحنى تأثير درجة الحرارة على نسبة المعالجة الحرارية و الفراغات الظاهرية | 58 |
| 17.III | مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق الولسطانيت المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين | 59 |
| 18.III | أطياف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمسحوق الولسطانيت المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين | 61 |
| 19.III | صور المجهر الالكتروني الماسح لمسحوق الولسطانيت المعالج عند: (1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C لمدة ساعتين | 62 |
| 20.III | تحليل EDX لمسحوق الولسطانيت المعالج عند:(1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C لمدة ساعتين | 63 |
| 21.III | تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1000°C | 65 |
| 22.III | تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1100°C | 66 |
| 23.III | تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند1200°C | 67 |
| 24.III | تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجةعند1250°C | 67 |
| 25.III | مقارنة تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. | 69 |
| 26.III | تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند1000°C | 70 |

| | | |
|---|---|---|
| 27.III | تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند1100°C | 71 |
| 28.III | تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند1200°C | 72 |
| 29.III | تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند1250°C | 73 |
| 30.III | مقارنة تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات المعالجة حراريا | 75 |
| 31.III | مخططات الانعراج للمساحيق المعالجة عند 1000°C قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 20 يوم | 76 |
| 32.III | نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1000°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم | 76 |
| 33.III | مقارنة نتائج تحليل مخططات الانعراج للعينة المعالجة عند 1100°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة | 77 |
| 34.III | نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1100°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم | 78 |
| 35.III | مخططات الانعراج للمساحيق المعالج عند 1200°C المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة | 79 |
| 36.III | نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1200°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم | 80 |
| 37.III | مخططات الانعراج للمساحيق المعالجة عند 1250°C المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة | 81 |
| 38.III | نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1250°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم | 81 |
| 39.III | مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1000°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة | 83 |
| 40.III | مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1100°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة. | 84 |
| 41.III | مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1200°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة | 85 |
| 42.III | مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1250°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة | 85 |
| 43.III | مقارنة نتائج تحليل SEM للعينة المعالجة عند: (1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 15يوم | 87 |

# قائمة الرموز

| الرمز | اسم الرمز |
|---|---|
| **T** | درجة الحرارة بالكلفن |
| **$d_{hkl}$** | البعد بين المستويات البلورية |
| **θ** | زاوية انعراج الأشعة |
| **λ** | طول موجة الأشعة السينية |
| **2θ** | زاوية براغ |
| **I** | شدة الإشعاع |
| **K** | معامل الشكل |
| **D** | الحجم البلوري |
| **FWHM** | عرض منتصف القمة |
| $\boldsymbol{\rho_{exp}}$ | الكتلة الحجمية التجريبية |
| $\boldsymbol{\rho_{the}}$ | الكتلة الحجمية النظرية |
| **P**(%) | نسبة الفراغات |
| **$X_c$** | درجة التبلور |
| **$I_c$** | مساحة تحت القمم البلورية |
| **$I_a$** | مساحة تحت المناطق غير المتبلورة |
| **pH** | درجة الحموضة |
| **n** | رتبة الانعراج |
| **d** | دقة جهاز القياس |
| **CAP** | الأباتيت الكربوني |
| **CHA** | الكربونات الهيدروكسي-أباتيت |

# المقدمة العامة

# المقدمة العامة

يتزايد اهتمام الباحثين بالمواد التي تتكون من أكسيد الكالسيوم (CaO) و ثاني أكسيد السيليسيوم ($SiO_2$) كحل واعد للتطبيقات المتعلقة بتجديد العظام [1]. ينبع هذا الاهتمام من قدرة هذه المواد على تكوين الأباتيت بسرعة عند غمسها في سائل الفيزيولوجي المحاكى (SBF)، و هو خطوة حاسمة في الانسجام مع أنسجة العظام [2،3]. من بين هذه المواد يظهر الولسطانيت ($CaSiO_3$) على وجه الخصوص كمادة رائدة و متوافقة بيولوجيا بسبب امتلاكه خصائص فريدة و مميزة، إذ أن له القدرة على تحفيز نمو الأوعية الدموية و توافقه الحيوي ممتاز و كذا تحلله الطويل، مما يجعله مناسبا للتطبيقات الطبية طويلة الأمد. هذه الخصائص تجعل الولسطانيت يحظى بتقييم كبير كمادة محتملة لتجديد العظام بما في ذلك إعادة بناء الفك، و بالتالي يصنف كمرشح أساسي في مجال العلاجات الطبية المتقدمة التي تهدف إلى استعادة بنية العظام [4،5].

تكمن أهمية هذا البحث في إعادة تدوير النفايات و هي قشر البيض (نفايات حيوية) و غبار السيليكا (نفايات صناعية) كمصادر لأكسيد الكالسيوم و ثاني أكسيد السيليسيوم على التوالي من أجل تحضير مركب الولسطانيت، و هذا لحماية موارد الولسطانيت الطبيعية و الحد من استخدام المواد الكيميائية [6]. و أيضا من محفزات هذا البحث امتلاك الولسطانيت لخصائص ميكانيكية جيدة بما في ذلك قوة الانحناء و الصلادة مقارنة بالهيدروسي-أباتيت [7،8]. بينما قابلية الذوبان له عالية نسبيا مما يمكن أن يشكل ضررا بالخلايا المحيطة [9]، و بالتالي تم التركيز بشكل كبير على تطوير طريقة التحضير من أجل الحصول على مادة مناسبة لزراعة الخلايا العظمية خارج الجسم.

و عليه الهدف الأساسي من هذا البحث هو تقييم النشاط البيولوجي لمساحيق الولسطانيت المحضرة من المواد الخام من مصادر محلية مهملة، و هذا من خلال التحقيق عن كثب في تكوين الأباتيت على سطح المادة عند تعريضها لسائل الفيزيولوجي المحاكى.

على ضوء ما تقدم تم تقسيم بحثنا إلى ثلاث فصول:

- الفصل الأول: تطرقنا في هذا الفصل لدراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الأباتيت و كذا الولسطانيت من حيث التعريف و الخصائص، و كذا التعرف على مختلف طرق تحضير مسحوق الولسطانيت.
- الفصل الثاني: يعرف هذا الفصل بالمواد الأولية المستخدمة و الطريقة التجريبية المتبعة لتحضير مسحوق الولسطانيت، بالإضافة الى طرق التحليل و القياس المتبعة في هذه الدراسة.
- الفصل الثالث: بالنسبة للفصل الأخير قمنا بتقسيمه إلى ثلاث محاور، فتطرقنا في المحور الأول إلى نتائج تحليل المواد الأولية المستخدمة في التحضير. أما المحور الثاني فشمل جل نتائج تحضير الولسطانيت و مناقشتها و دراسة تأثير درجة الحرارة على التغيرات الطورية. في الأخير (المحور الثالث) تم دراسة تأثير المعالجة الحرارية على تشكل طبقة الأباتيت على سطح الولسطانيت بدلالة زمن الغمس.

# الفصل الأول

# دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية و الأباتيت و الولسطانيت

# I.1. دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية

## I.1.1. تعريف الخزفيات الحيوية (Bioceramic)

الخزفيات الحيوية مواد غير عضوية و هي من المواد الحيوية تتوافق مع النظام البيولوجي للكائن الحي و تشكل كبسولة ليفية، و تستخدم في العديد من التطبيقات الطبية، بما في ذلك الجراحة الترميمية كاستبدال أو اصلاح أحد الأعضاء البشرية المتضررة [10].

## I.1.2. تصنيف الخزفيات الحيوية و تطبيقاتها

يلخص **الجدول I.1** تطبيقات الخزفيات الحيوية و هذا بمختلف أصنافها:

**الجدول I.1:** تصنيف الخزفيات الحيوية و تطبيقاتها.

| الصنف | الاستجابة البيولوجية | أمثلة | التطبيقات الطبية | المرجع |
|---|---|---|---|---|
| **الخزفيات الخاملة حيويا (Bioinert)** | - لا تتفاعل داخل الوسط الفيزيولوجي<br>- تثبت ميكانيكيا داخل الجسم | - الألومينا ($Al_2O_3$)<br>- الزركونيا ($ZrO_2$) | - زراعة الورك<br>- الركبة الاصطناعية<br>- مسامير العظام<br>- إعادة بناء الفكين<br>- زراعة الأسنان<br>- الحشو الجراحي | [11] |
| **الخزفيات القابلة للانحلال (Resorbable)** | - تختفي بشكل تدريجي مع الوقت و تستبدل بالنسيج الجديد | - كبريتات الكالسيوم ($CaSO_4$)<br>- ثلاثي فوسفات الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2$)<br>-الكالسيت ($CaCO_3$) | - ترقيع العظام<br>-إعادة بناء الجمجمة<br>-تصحيح عيوب الهيكل العظمي | // |
| **الخزفيات النشطة حيويا (Bioactifs)** | تتفاعل و تندمج مع النسيج الحي | - الهيدروكسي-أباتيت ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)<br>- الولسطانيت ($CaSiO_3$)<br>- الديكالسيوم سيليكات ($Ca_2SiO_4$) | - حشو عيوب اللثة<br>- ترقيع العظام<br>- إصلاح الجمجمة<br>- الأذن الوسطى الاصطناعية | // |

### 3.1.I. متطلبات زراعة الخزفيات الحيوية

يمكن تلخيص شروط اختيار المواد البديلة لكي تؤدي الغرض المطلوب منها في التطبيقات الطبية في خمس نقاط أساسية:

- **التوافق الحيوي مع الأنسجة:** يشير إلى قدرة الخزفيات الحيوية على التفاعل مع الأنسجة الحية بشكل مناسب و أن لا تسبب التسمم أو الرفض المناعي، كما أن التحكم في ردود الفعل الأولية أمر أساسي لضمان التوافق الحيوي [12].

- **الاستقرار الكيميائي:** يجب أن يكون للخزفيات الحيوية القدرة على الاحتفاظ بخصائصها الفيزيائية و الكيميائية داخل الجسم الحي و محدودية التفاعل مع السوائل البيولوجية.

- **التحلل الكيميائي:** من المستحسن أن تكون الخزفيات الحيوية قابلة للتحلل داخل جسم الانسان و بذلك السماح بتجديد الأنسجة.

- **التصنيع:** يراعى في ذلك امكانية التشكيل بسهولة لتتناسب مع التطبيقات و كذا توفر المواد الأولية للتصنيع بأقل تكلفة.
- **الخصائص الميكانيكية:** يجب أن تكون الخزفيات الحيوية ذات خصائص ميكانيكية مشابهة للعضو المستبدل لتحمل الضغط الميكانيكي داخل الجسم.

## 2.I. دراسة مرجعية حول الأباتيت

### 1.2.I. تعريف الأباتيت (Apatite)

الأباتيت هو مادة خزفية حيوية يتشابه كيميائيا مع العظام البشرية، و يستخدم كبديل للعظام من أجل تعزيز تكوين عظام جديدة. و هو من المعادن الأكثر وفرة بشكل طبيعي على الأرض حيث يتواجد في الصخور النارية و المتحولة و الرسوبية، صيغته الكيميائية ($Ca_5(PO_4)_3(F^-,Cl^-,OH^-,CO_3^{2-})$) و المتمثلة في الهيدروكسي-أباتيت (Hydroxyapatite) HAp ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) و الفلور-أباتيت (Fluorapatite) FAp ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) و الكلور-أباتيت (Chlorapatite) ClAp ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$) و الأباتيت الكربوني (Carbonate apatite) CAP ($Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$) [13،14].

### 2.2.I. تصنيف و خصائص الأباتيت

الأباتيت هو مصطلح يطلق على عائلة من المركبات التي لها تماثل في البنية البلورية ( بنية بلورية سداسية) و يوضح **الجدول 2.I** بعض هذه المركبات و خصائصها:

**الجدول I.2:** تصنيف و خصائص الأباتيت.

| التسمية | الصيغة | الرمز | النسبة Ca/P | المرجع |
|---|---|---|---|---|
| **الهيدروكسي-أباتيت Hydroxyapatite** | $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ | HA HAp | 1.67 | [15،16] |
| **الفلور-أباتيت Fluorapatite** | $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ | FA FAp | 1.67 | // |
| **أكسي-أباتيت Oxyapatite** | $Ca_{10}(PO_4)_6O$ | OA OAp | 1.67 | // |
| **الكربونات الهيدروكسي–أباتيت Carbonated Hydroxyapatite** | $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-y}(CO_3)_y$ | CHA | / | [17] |
| **الأباتيت الكربوني Carbonate apatite** | $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$ | CAP | 1.67 | [18] |

## I.3.2. آلية تكوين الأباتيت في نظام $CaO-SiO_2$

يحدث تكوين الأباتيت في النظام $CaO-SiO_2$ عندما يتم غمسه في سائل الفيزيولوجي المحاكى (Simulated Body Fluide) (SBF) و هو محلول ذو تركيزات أيونية مقاربة لتلك الموجودة في بلازما الدم البشري، و تتضمن هذه الآلية تبادل أيونات المادة المغموسة مع أيونات SBF (**الشكل I.1**) و يمكن تلخيصها في المراحل التالية [19]:

**المرحلة الأولى:**

في البداية تتحرر أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ للمادة و تتبادل مع أيونات $H^+$ أو $H_3O^+$ لمحلول SBF، مع ملاحظة ارتفاع درجة حموضته (pH) مما يؤدي إلى تكوين طبقة غنية بالسيلانول (Si-OH) على سطح المادة (**المعادلة I.1**).

$$Si\text{-}O\text{-}Ca^{2+} + H^+ + OH^- \longrightarrow Si\text{-}OH^+ + Ca^{2+} + OH^- \qquad \textbf{1.I}$$

**المرحلة الثانية:**

نتيجة للتفاعل الحاصل في المرحلة الأولى يرتفع تركيز أيونات الكالسيوم في محلول SBF فيتكون لنا سطح مشحون سلبا لتشكل $Si\text{-}O^-$ (**المعادلة I.2**).

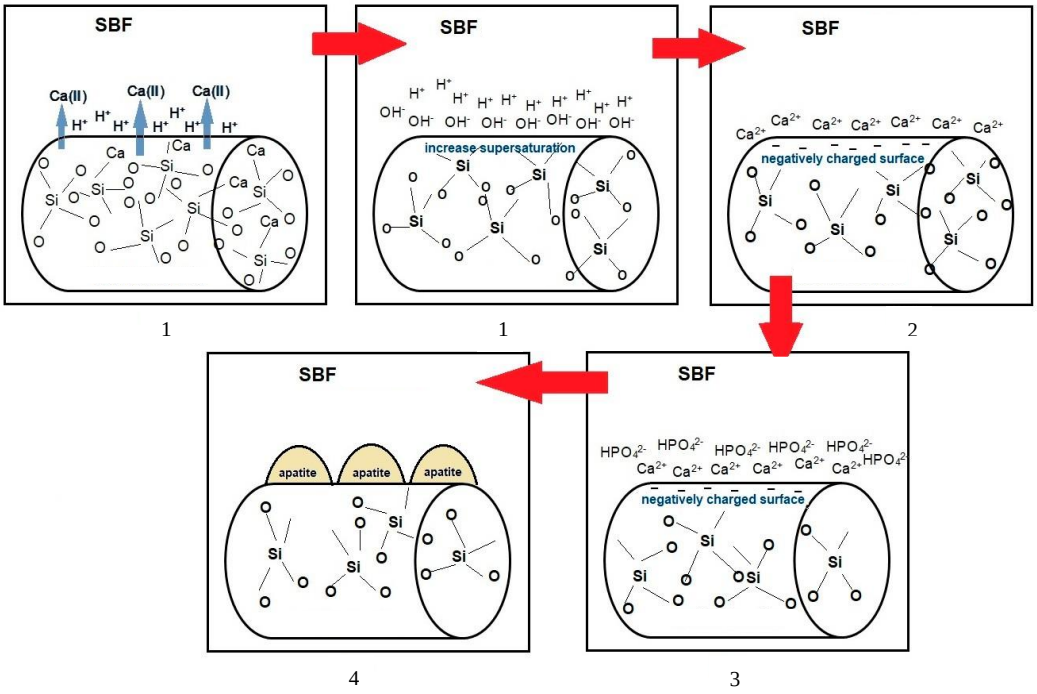
$$Si\text{-}OH + OH^- \longrightarrow Si\text{-}O^- + H_2O \qquad \textbf{2.I}$$

**المرحلة الثالثة:**

تهاجر أيونات $Ca^{2+}$ و $PO_4^{3-}$ و ترتبط بسطح المادة المشحون سلبيا نتيجة الانجذاب الكهروستاتيكي، يليها ترسب طبقة لابلورية من $CaO\text{-}P_2O_5$.

**المرحلة الرابعة:**

في الأخير تتبلور هذه الطبقة اللابلورية ($CaO\text{-}P_2O_5$) بمشاركة الأيونات السالبة للمحلول مشكلة بذلك طبقة من الأباتيت.




**الشكل I.1:** آلية تشكل طبقة الأباتيت في نظام $CaO\text{-}SiO_2$ [20].

## 3.I. دراسة مرجعية حول الولسطانيت

تمت دراسة الخزفيات الحيوية على نطاق واسع لتطبيقاتها المفيدة في اصلاح العظام و قدرتها على الارتباط بالأنسجة الحية المحيطة بها من خلال تكوين طبقة من الأباتيت على سطحها، و تعتبر المواد ذات الأساس كالسيوم (Ca) - سيليكون (Si) (سيليكات الكالسيوم) الأكثر أهمية فهي من المواد النشطة بيولوجيا لنشاطها الحيوي الممتاز و توافقها الحيوي [21،22]. و باعتبار النسبة بين أكسيد الكالسيوم و أكسيد السيليسيوم ($CaO/SiO_2$) تم تحديد العديد من سيليكات الكالسيوم مثل ديكالسيوم السيليكات (Dicalcium silicate) ($Ca_2SiO_4$) و سيليكات ثلاثي الكالسيوم (Hatrurite) ($Ca_3SiO_5$) و رانكنيت (Rankinite) ($Ca_3Si_2O_7$) و كذا الولسطانيت في الشكلين: β-ولسطانيت (β-wollastonite) ($\beta\text{-}CaSiO_3$) و α-ولسطانيت (pseudowollastonite) ($\alpha\text{-}CaSiO_3$)[19]، الذي هو موضوع دراستنا.

## I.1.3. تعريف الولسطانيت (Wollastonite)

سيليكات الكالسيوم المعروف باسم "الولسطانيت" ($CaSiO_3$) نسبة لعالم المعادن ويليام هيد ولاسطون (عام 1822) [23]، و هو معدن طبيعي و يعرف أيضا بميتاسيليكات الكالسيوم و يتواجد في شكلين أساسيين: β-ولسطانيت (β-$CaSiO_3$) عند درجات الحرارة المنخفضة، و α-ولسطانيت (α-$CaSiO_3$) عند درجات الحرارة المرتفعة [19،24]. و كان أول استخدام تجاري للولسطانيت في الولايات المتحدة (كاليفورنيا) سنة 1933 و بعد اكتشاف مساهماته في الصناعة توسع استخدامه التجاري بشكل كبير منذ 1970[25].

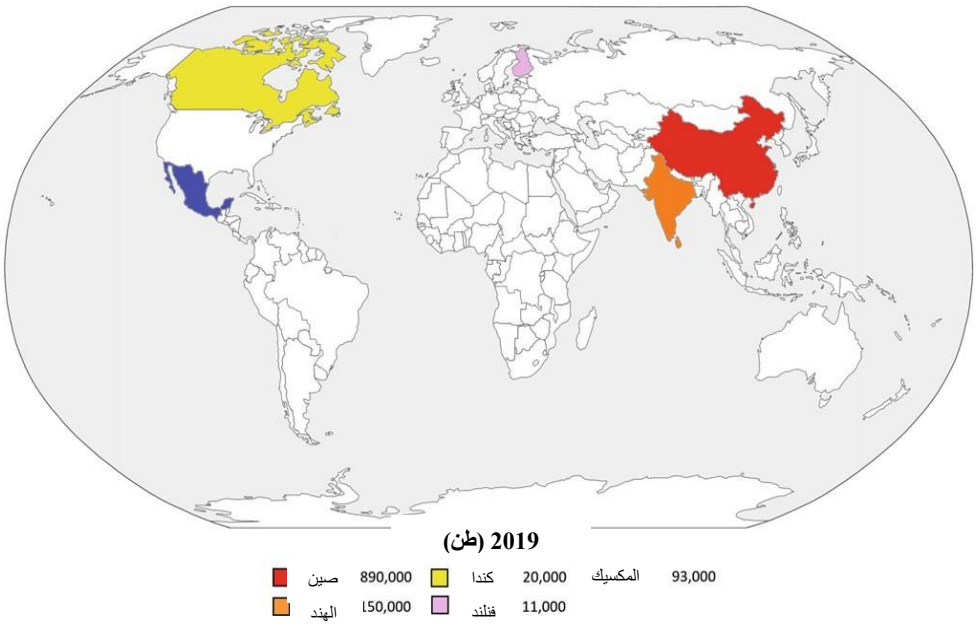
## I.2.3. خصائص الولسطانيت

### 1. الخصائص الجيولوجية

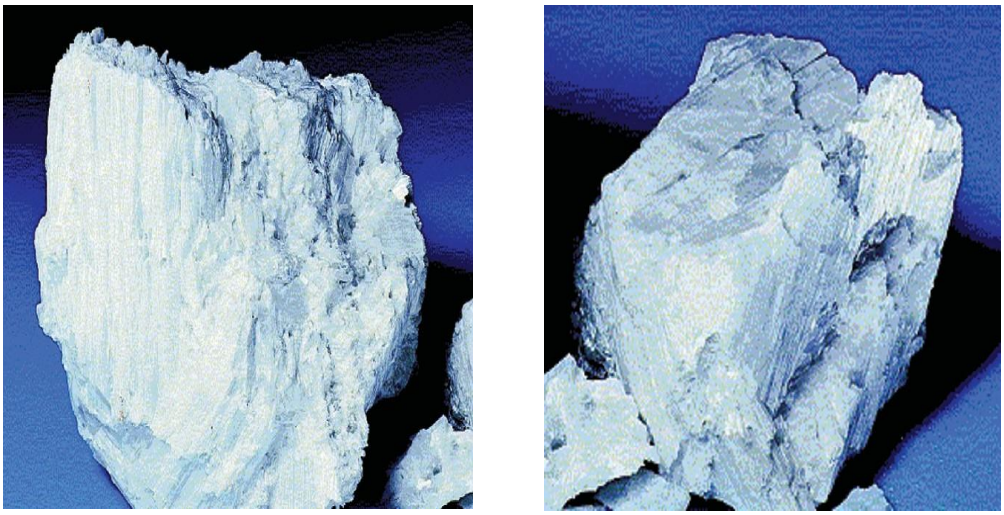
- أبلغت بعض الدراسات عن تواجد رواسب الولسطانيت في كل من الصين و الهند و المكسيك و الولايات المتحدة و بلدان أخرى (**الشكل I.2**) [26].

- يتواجد الولسطانيت في الطبيعة كصخور على شكل ألواح حادة تشبه الابر (**الشكل I.3**) [27]، و هو ناتج التفاعل بين السيليكا ($SiO_2$) والجير($CaO$) كما هو موضح في **الشكل I.4** [28].

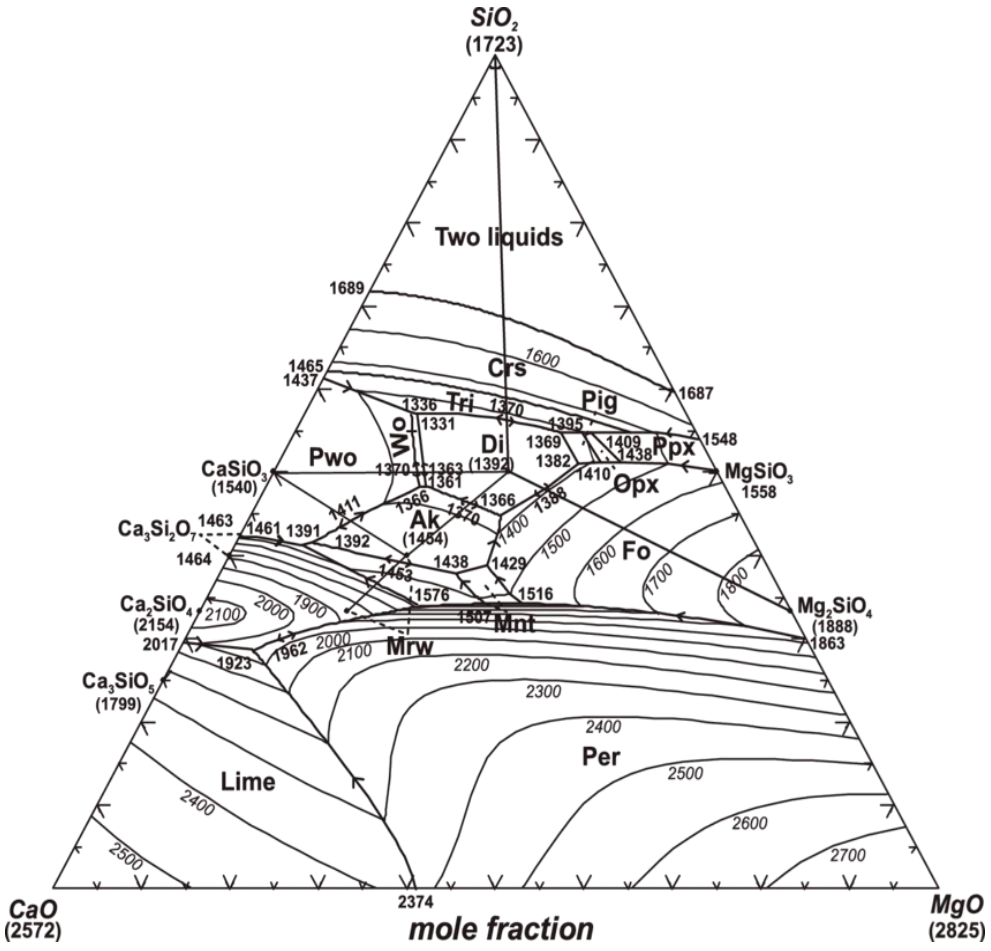
- من خلال بيان الاتزان للنظام **$CaO-SiO_2$** (**الشكل I.5**) يمكن ملاحظة تشكل طور α-ولسطانيت في مجال درجات الحرارة من 1125 إلى 1436°C، أما بالنسبة للطور β-ولسطانيت فيلاحظ عند درجات الحرارة أقل من 1125°C [29].



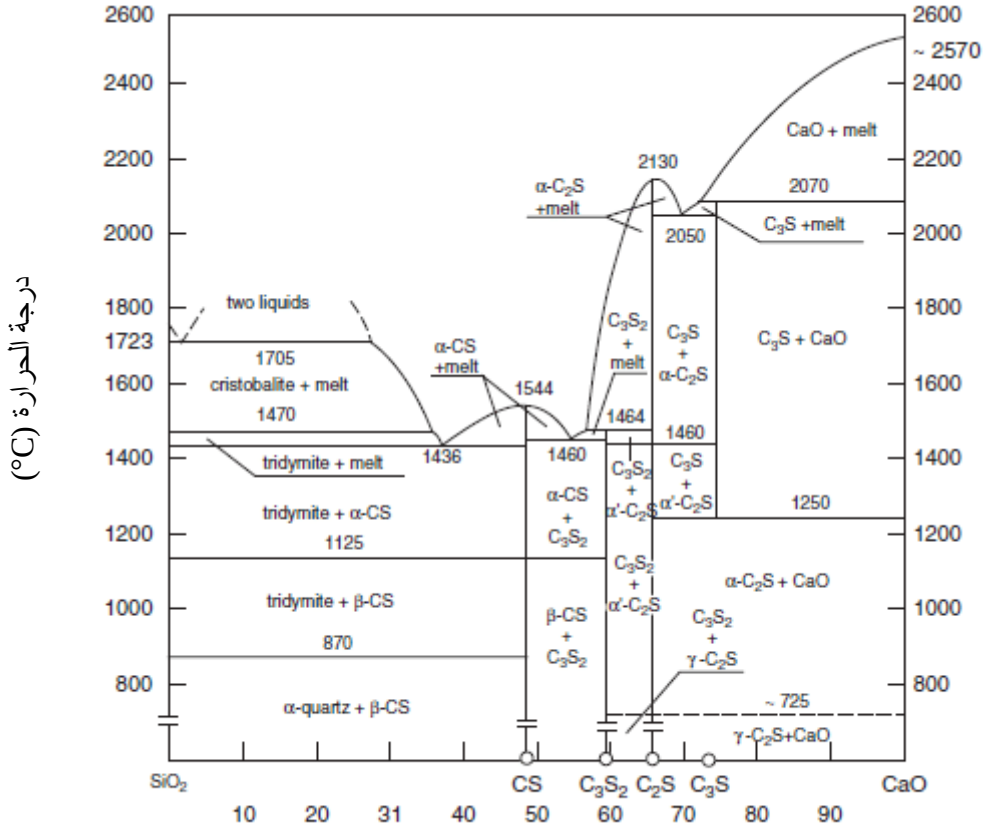

**الشكل I.2:** قائمة الدول المنتجة للولسطانيت [26].



**الشكل 3.I:** عينة الولسطانيت [27].




**الشكل 4.I:** بيان الاتزان للنظام $CaO-MgO-SiO_2$ [28].




**الشكل I.5:** بيان الاتزان للنظام $CaO-SiO_2$ [29].

## 2. البنية البلورية

- ينتمي الولسطانيت إلى عائلة الاينوسيليكات (Inosilicate) و يشبه كيميائيا معادن مجموعة البيروكسان (PYROXENES)، و هو من المواد غير العضوية التي تحتوي على سلاسل لا نهائية من $SiO_4$ رباعي السطوح [25]، بنيته البلورية عبارة عن سلسة مكونة من رباعيات الأسطح مكررة مشكلة خيط الفتل، و السلسلة عبارة عن رباعي السيليكا ترتبط مع الكالسيوم في ترتيب ثماني (**الشكل I.6**) [30].

له ثوابت الشبكة البلورية التالية [31]:

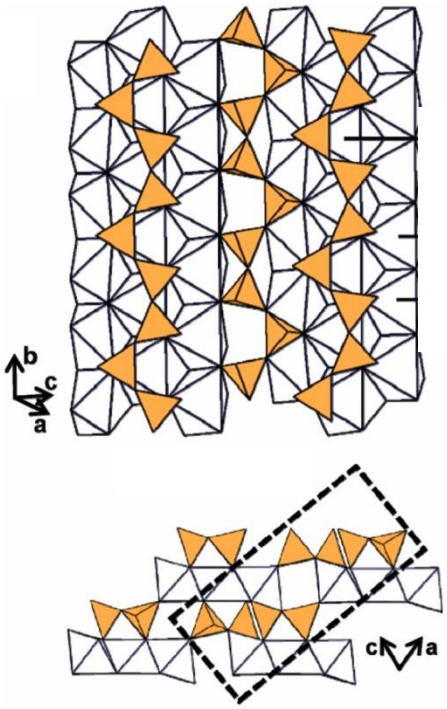
**$\gamma$= 103°  $\beta$=95°  $\alpha$= 90°  a =15.42A°  b=7.32A°  c=7.06A°**

- بنية الولسطانيت متعددة الأشكال تبعا للظروف التي يتكون فيها و التأثيرات الخارجية و منها:

- **$\beta$-ولسطانيت:** وهو الذي يتبلور في بنية بلورية ثلاثية الميل (triclinic)، و هو يتواجد على نطاق واسع في الصخور الغنية بالكالسيوم في المناطق التي تتعرض لضغوطات كبيرة

الناتجة عن تصادم الصفائح التكتونية و ينتج عن ذلك دفن الصخور في أعماق كبيرة مما يعرضها للضغط المرتفع و درجة الحرارة المنخفضة [32].

- **α-ولسطانيت:** و هو الذي يتبلور في بنية بلورية أحادية الميل (monoclinic)، وهو أحد المكونات المكتشفة حديثا، يتواجد في الصخور المتحولة و النارية الغنية بالكالسيوم المكونة للصخور في الحفريات الطينية البركانية (الموجودة في منطقة البحر الميت) [32].




**الشكل I.6:** البنية البلورية للولسطانيت [33].

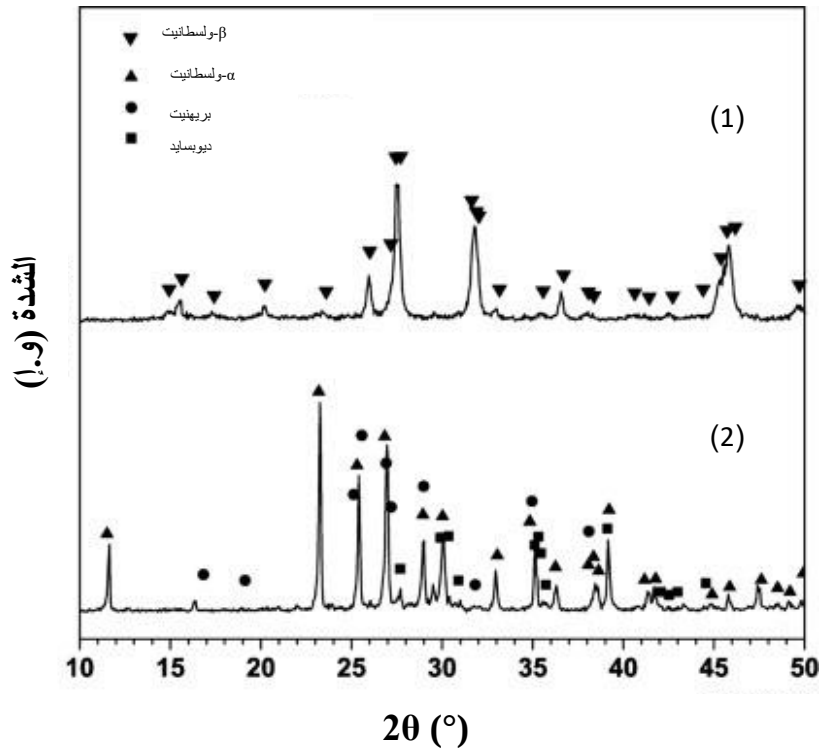
### 3. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

-على الرغم من أن الولسطانيت نقي نسبيا، إلا أنه يمكن أن يتكون من عناصر أخرى مثل الألومنيوم و الحديد و المغنزيوم و البوتاسيوم و الصوديوم، و **الجدول I.3** يوضح التركيبة الكيميائية للولسطانيت المستخلص من الطبيعة و الولسطانيت المحضر (β-ولسطانيت) [34].

- يوضح **الشكل I.7** نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية X-ray diffraction (XRD) لعينة الولسطانيت المستخلصة من الطبيعة و الولسطانيت المحضر (β-ولسطانيت)، حيث لوحظ وجود طور وحيد (β-ولسطانيت) بالنسبة لمسحوق الولسطانيت المحضر دلالة على نقائه على عكس مسحوق الولسطانيت المستخلص من الطبيعة الذي لوحظ به تواجد أطوار أخرى مثل α-ولسطانيت و الديوبسايد (diopside $CaMgSi_2O_6$) و بريهنيت (prehnite $Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) [34].

**الجدول I.3:** التركيب الكيميائي للولسطانيت الطبيعي و المحضر[34].

| المكونات | الولسطانيت الطبيعي (%) | الولسطانيت المحضر (%) |
|---|---|---|
| **CaO** | 44.3 | 48.2 |
| **$SiO_2$** | 50.1 | 51.3 |
| **$Al_2O_3$** | 0.75 | 0.18 |
| **MgO** | 1.99 | 0.13 |
| **$Na_2O$** | 0.24 | 0.019 |
| **$K_2O$** | 0.069 | 0.076 |
| **MnO** | 0.026 | 0.029 |
| **$Fe_2O_3$** | 0.14 | 0.042 |
| **$TiO_2$** | 0.019 | |
| **SrO** | 0.041 | 0.013 |
| **BaO** | 0.043 | |
| **ZnO** | 0.012 | |
| **$P_2O_5$** | 0.077 | 0.029 |
| **$SO_3$** | 0.15 | |




**الشكل I.7:** مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت: (1) الاصطناعي، (2) الطبيعي [34].

- الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للولسطانيت ملخصة في **الجدول I.4** كما يلي:

**الجدول I.4:** الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للولسطانيت.

| | الخصائص الفيزيائية | المراجع |
|---|---|---|
| **الصلادة المجهرية** | 4.5-6GPa | [35] |
| **الكتلة الحجمية النظرية** | 2.87-3.09g/cm$^3$ | [23] |
| **اللون** | أبيض أو أصفر فاتح أو رمادي أو وردي أو أخضر أو بني، و يتغير لونه لوجود عناصر أخرى أو شوائب | [23] |
| **درجة حرارة الانصهار** | - الولسطانيت النقي 1540°C<br>- الولسطانيت التجاري 1380°C | [23] |
| **معامل التمدد** | - β-ولسطانيت: $6.5\times10^{-6}K^{-1}$<br>- α-ولسطانيت: $11.8\times10^{-6}K^{-1}$ | [35] |
| **معامل المرونة** | 300-530GPa | [36] |
| **مقاومة الشد** | 2700-4100MPa | [36] |
| | **الخصائص الكيميائية** | |
| **المكونات** | الكالسيوم (Ca) السيليكون (Si) الأكسجين (O) | |
| **الصيغة الكيميائية** | $CaSiO_3$ | [29] |

## I.3.3. تطبيقات الولسطانيت

يعتبر الولسطانيت من المواد الحيوية الواعدة في التطبيقات الطبية لقدرته على تحفيز نمو الأوعية الدموية و توافقه الحيوي الممتاز و كذا انحلاله الطويل، فهو يعتبر كبديل اصطناعي للغرائس العظمية و ترميم العظام كإعادة بناء الفك و ترميم قناة الأذن الخارجية و حشو عيوب الجمجمة [37،38]. و لا تقتصر تطبيقات الولسطانيت على المجال الطبي فقط بل يستخدم في عدة مجالات أخرى بسبب خصائصه المتنوعة، إذ أنه يستخدم كمادة مضافة في صناعة الطلاء لتحسين الملمس و تقليل الانكماش أثناء الجفاف و يستخدم أيضا في البلاستيك و المطاط كمادة لتحسين الخصائص الميكانيكية، و يستخدم أيضا في مجال البناء كمادة مضافة من أجل زيادة مقاومة التآكل [39].

## I.4.3. تحضير الولسطانيت

### 1. المواد الأولية

تعددت مصادر المواد الأولية المستخدمة من حيث التكلفة و آلية التحضير، و يبين **الجدول I.5** بعض هذه المواد و كيفية تحضيرها.

**الجدول I.5:** المواد الأولية المستخدمة و آليات تحضير الولسطانيت.

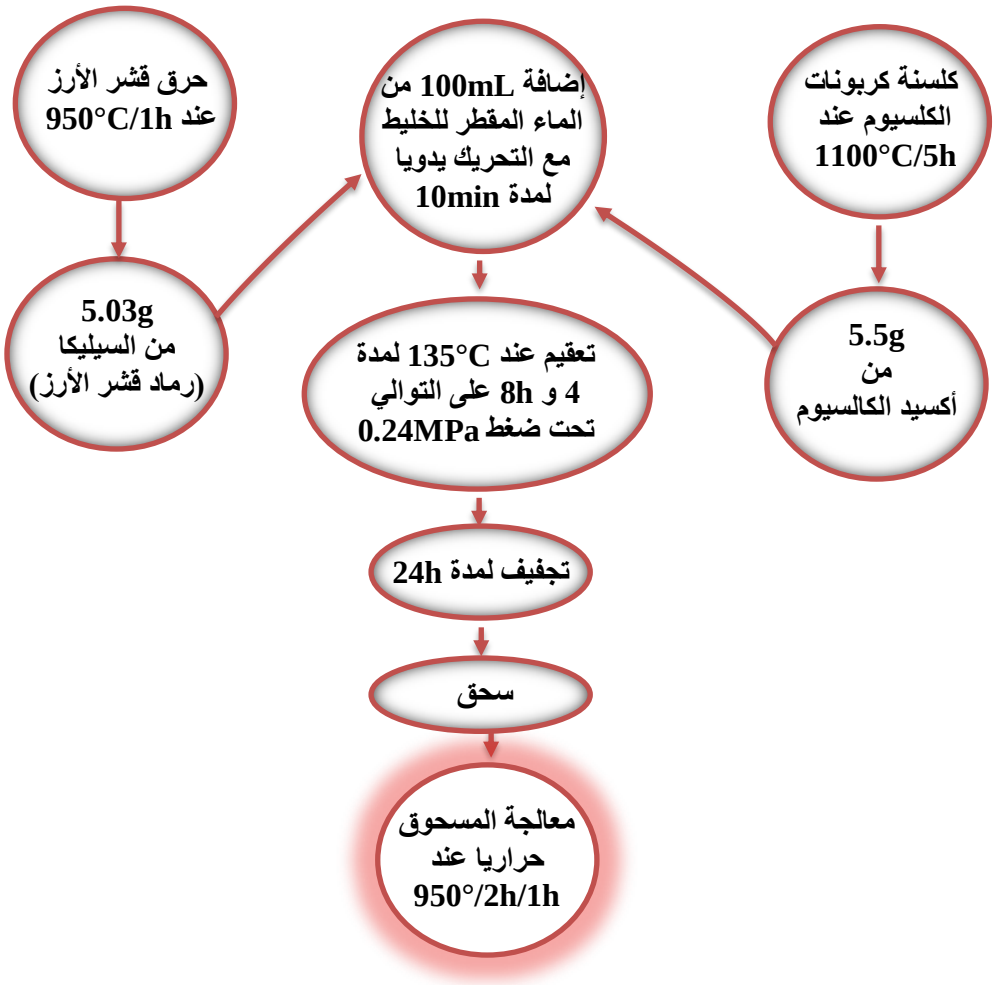
| المواد الخام | آلية التحضير | المراجع |
|---|---|---|
| رماد قشر الأرز و الحجر الجيري | تفاعل الحالة الصلبة (Solid-State reaction) | [40] |
| رماد قشر الأرز و كربونات الكالسيوم | تفاعل الحالة الصلبة | [41] |
| قشر البيض و رماد قشر الأرز | تفاعل الحالة الصلبة | [42،37] |
| | محلول-هلام(Sol-Gel) | [44،43،39] |
| رماد قشر الأرز و قوقعة الحلزون | تفاعل الحالة الصلبة | [45] |

### 2. آليات تحضير الولسطانيت

شهد مركب الولسطانيت اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة من طرف الباحثين فهو من المواد المفضلة في الكثير من التطبيقات و هذا راجع لخصائصه المميزة، لذا تعددت طرق و آليات تحضيره. اذ نجحت بعض الدراسات في تصنيع مساحيق الولسطانيت باستخدام المواد الكيميائية و هناك أيضا من استبدل هذه المواد بمواد محلية و نذكر بعض هذه الآليات:

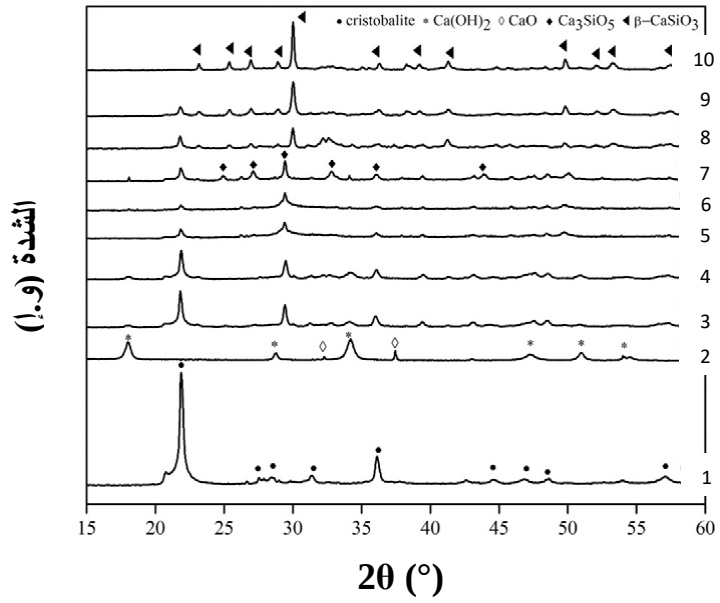
#### 1.2. آلية تفاعل الحالة الصلبة (Solid-State reaction)

استخدم الباحث اسماعيل و زملاؤه رماد قشر الأرز Rice husk ash (RHA) كمصدر للسيليكات $SiO_2$ و كربونات الكالسيوم كمصدر للكالسيوم [41]، و **المخطط I.1** يوضح أهم مراحل التحضير :

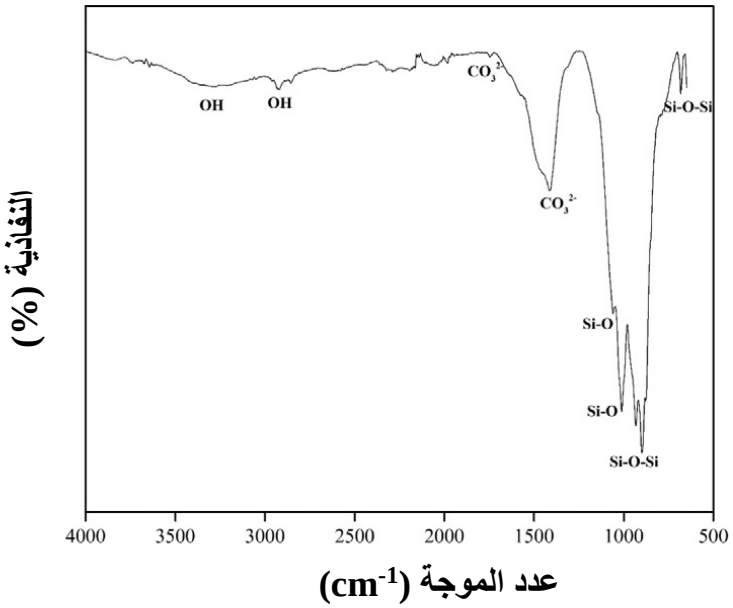



**المخطط 1.I:** مراحل تحضير مركب الولسطانيت بآلية تفاعل الحالة الصلبة [41].

بعد تحليل المساحيق المحضرة من طرف الباحث اسماعيل و زملاؤه بواسطة الأشعة السينية (XRD) (**الشكل 8.I**) و الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) (**الشكل 9.I**) ، اتضح مدى تأثير التعقيم على تشكل طور الولسطانيت [41].



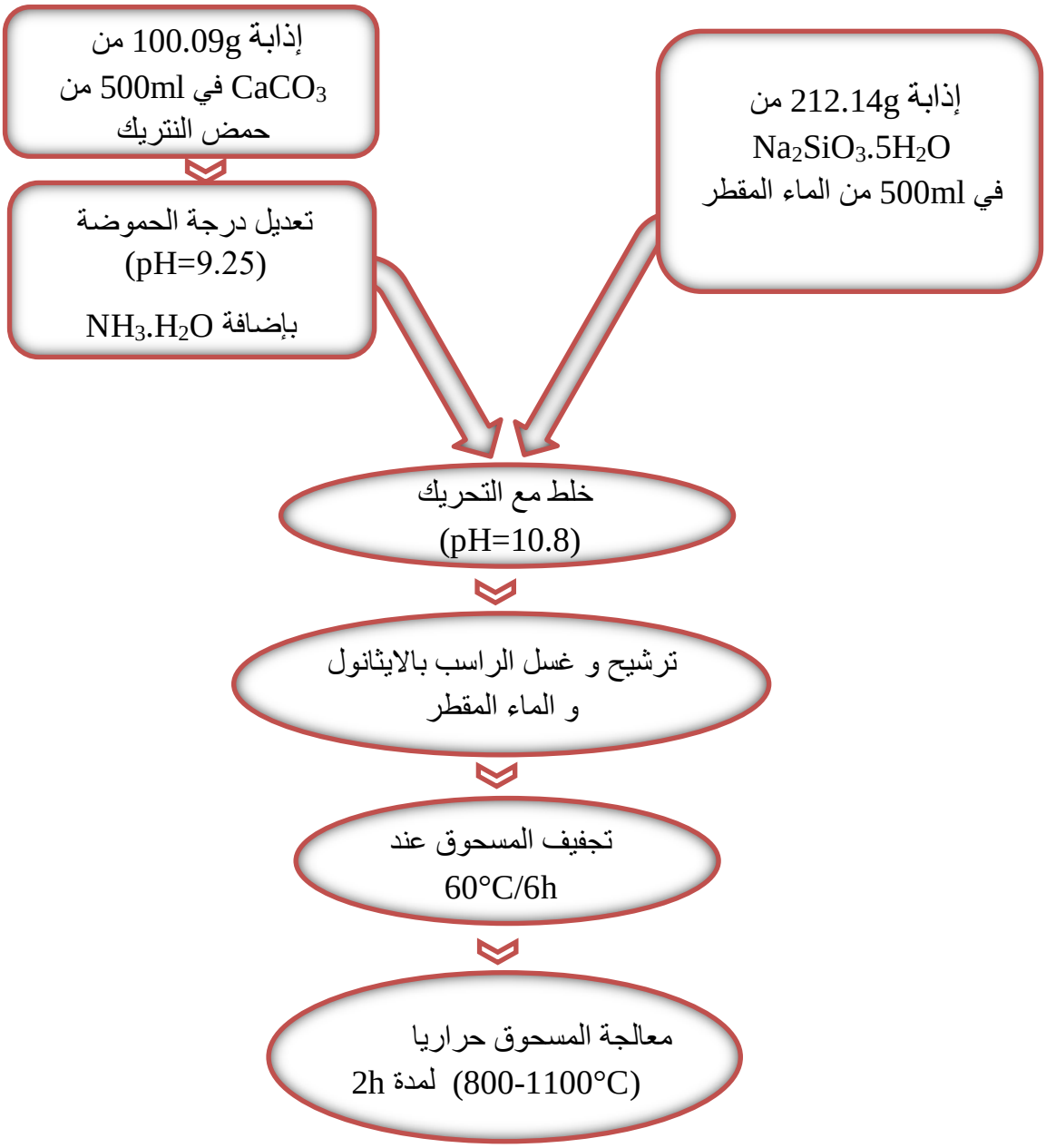

**الشكل I.8:** مخططات XRD لمساحيق: (1) رماد قشر الأرز، (2) أكسيد الكالسيوم، (3) غير معقم و ملبد[1h] ، (4) غير معقم و ملبد[2h]، (5) غير ملبد و معقم[4h]، (6) غير ملبد و معقم[8h]،(7) ملبد[1h] و معقم[4h]، (8) ملبد[2h] و معقم[4h]، (9) ملبد [1h] و معقم[8h]، (10) ملبد [2h] و معقم[8h] عند 950°C[41].




**الشكل I.9:** مخطط أشعة FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضرة (ملبد [2h] و معقم [8h])عند 950°C[41].

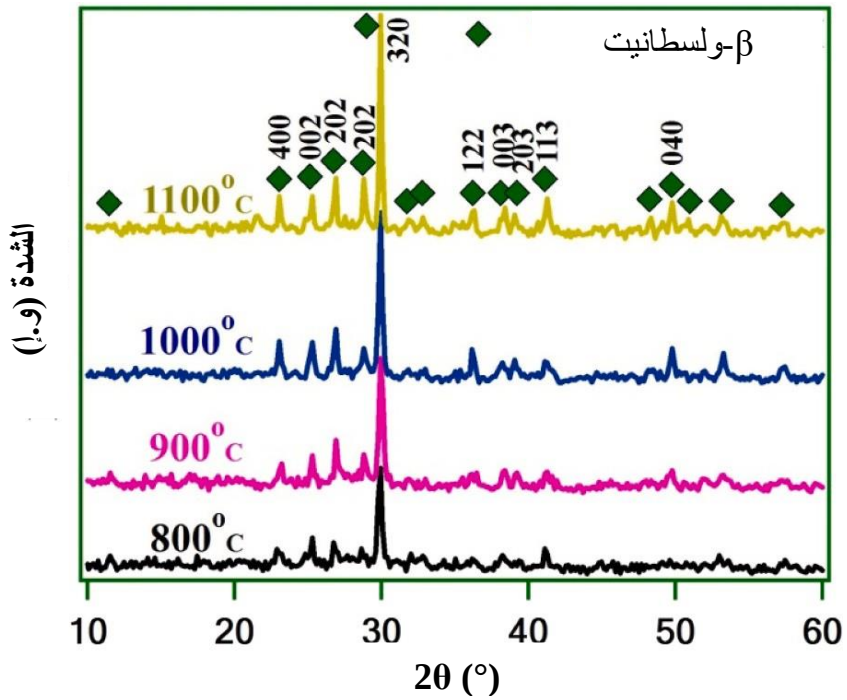
### 2.2. آلية الترسيب (Co-precipitation)

استخدمت الباحثة أميرة و زملائها كربونات الكالسيوم المخبري ($CaCO_3$) و بينتاهيدراتي ميتاسيليكات الصوديوم sodium metasilicate-pentahydrate ($Na_2SiO_3.5H_2O$) [46]، و **المخطط 2.I** يوضح أهم مراحل التحضير :

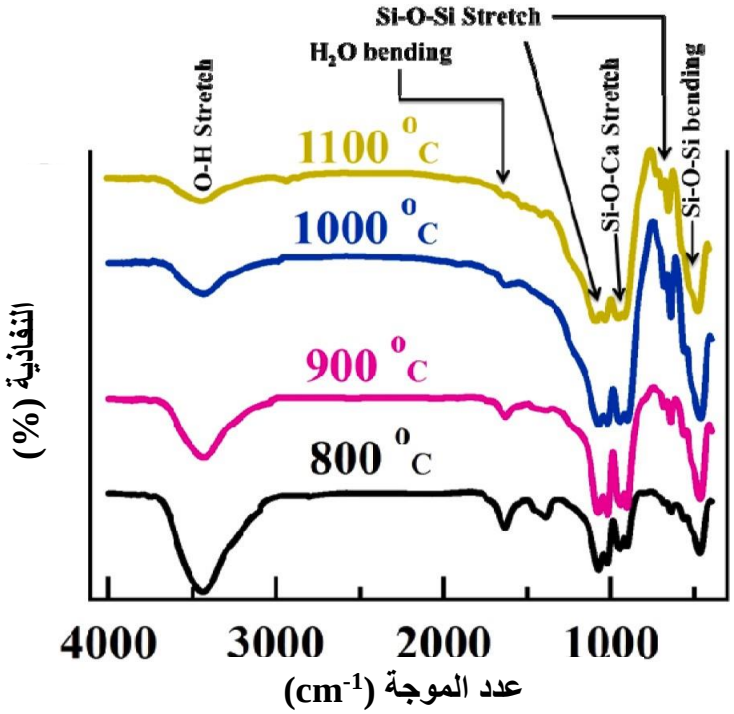



**المخطط 2.I:** مراحل تحضير مركب الولسطانيت بآلية الترسيب [46].

تم تحضير مساحيق β-ولسطانيت النانوية بنجاح من طرف الباحثة أميرة و زملائها، و من خلال نتائج التحليل بواسطة الأشعة السينية (**الشكل I.10**) اتضح مدى تأثير درجة حرارة التلبيد على تحسين التبلور كما تم تأكيد هذه النتائج بواسطة مخططات الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه المبينة في **الشكل I.11** [46].



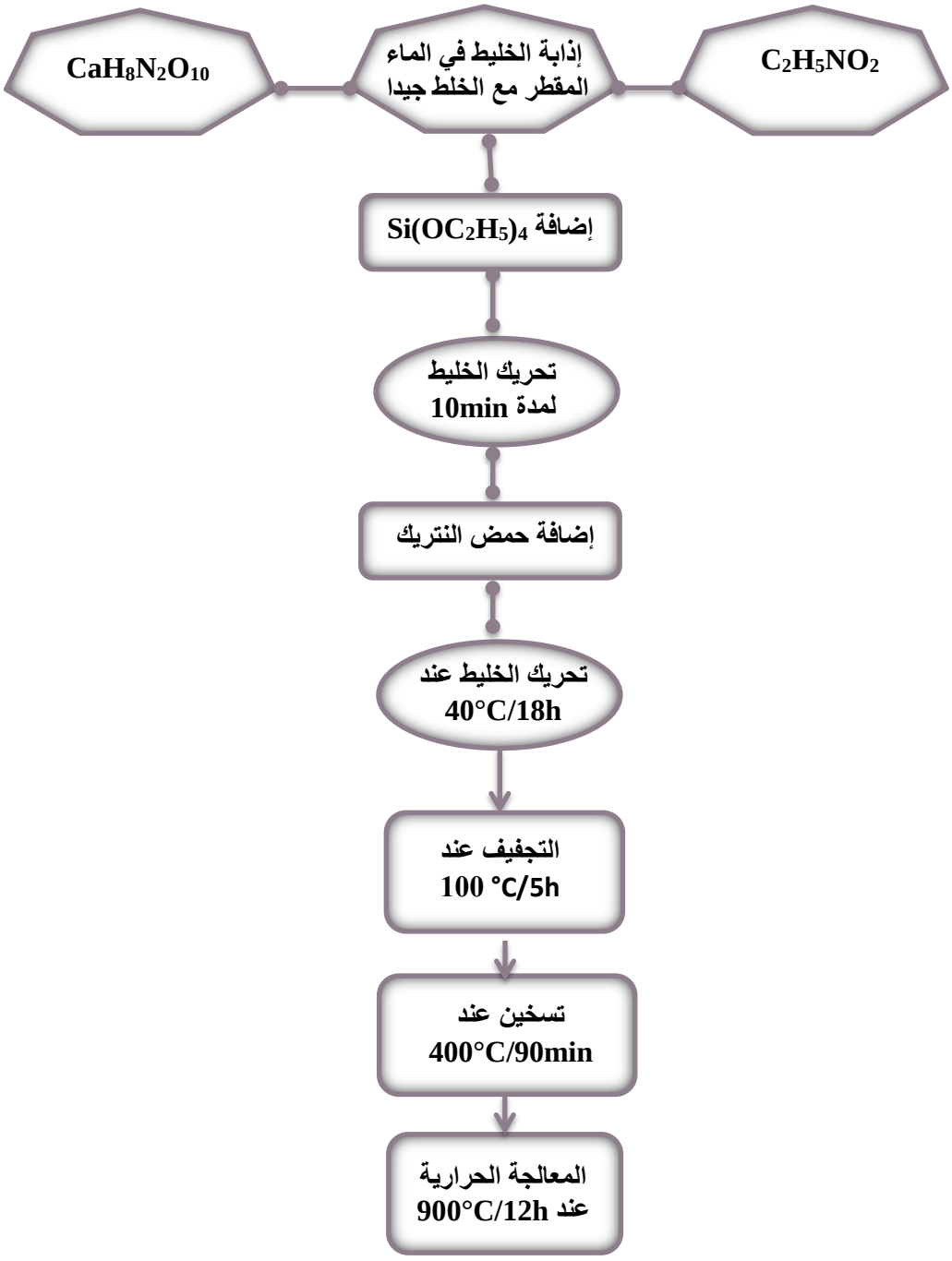

**الشكل I.10:** مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت المحضرة بآلية الترسيب [46].




**الشكل I.11:** مخططات FTIR لمساحيق الولسطانيت المحضرة بآلية الترسيب [46].

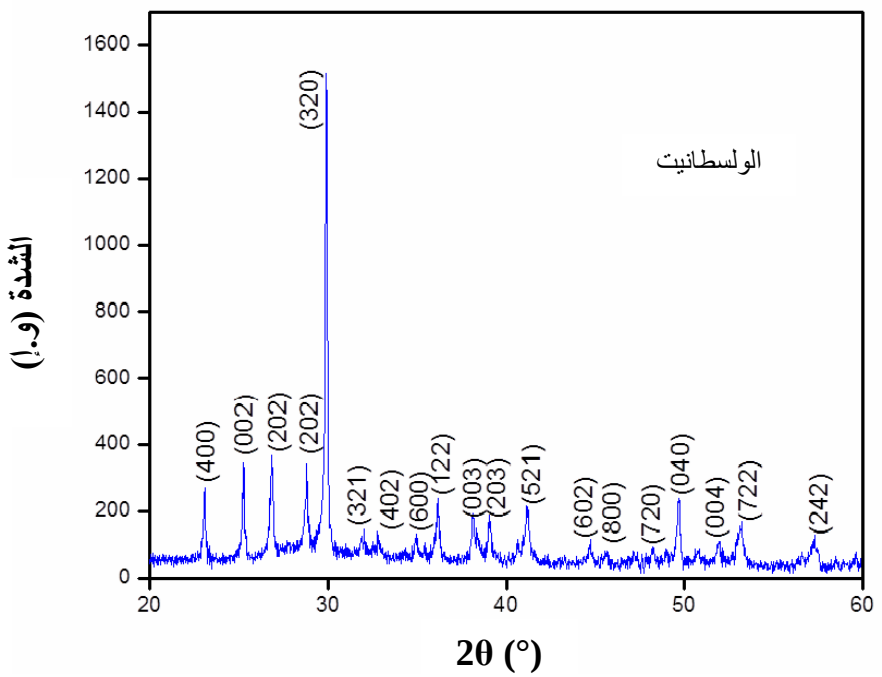
### 3.2. آلية محلول-هلام (Sol-Gel)

استخدم الباحث أنجانيولو و زملاؤه مواد كيميائية فقط (نترات الكالسيوم رباعي الهيدرات Calcium nitrate tetrahydrate ($CaH_8N_2O_{10}$) و حمض الجلايسين Glycine ($C_2H_5NO_2$)) من أجل تحضير مسحوق الولسطانيت [47]، و **المخطط 3.I** يوضح أهم مراحل التحضير :

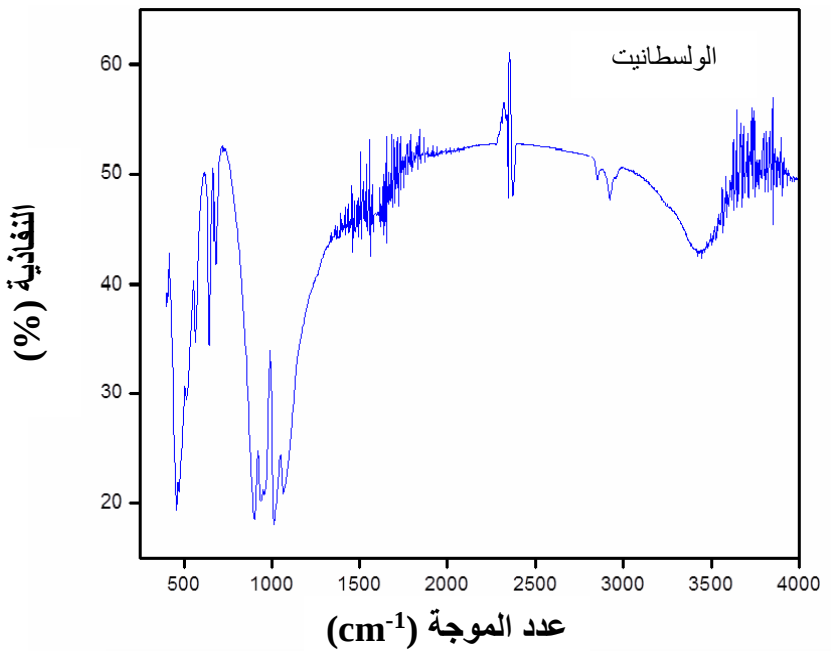



**المخطط 3.I:** مراحل تحضير مسحوق الولسطانيت بآلية محلول-هلام [47].

بعد تحليل المساحيق المحضرة من طرف الباحث أنجانيولو و زملاؤه بواسطة الأشعة السينية (**الشكل I.12**) و الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (**الشكل I.13**) ، اتضح أن جميع خطوط الانعراج الظاهرة تنتمي إلى طور واحد و هو الولسطانيت مع عدم ظهور أي طور آخر مما يشير إلى التبلور الجيد للولسطانيت، كما تم تأكيد هذه النتائج بواسطة مخططات FTIR [47].




**الشكل I.12:** مخطط XRD لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية محلول-هلام [47].



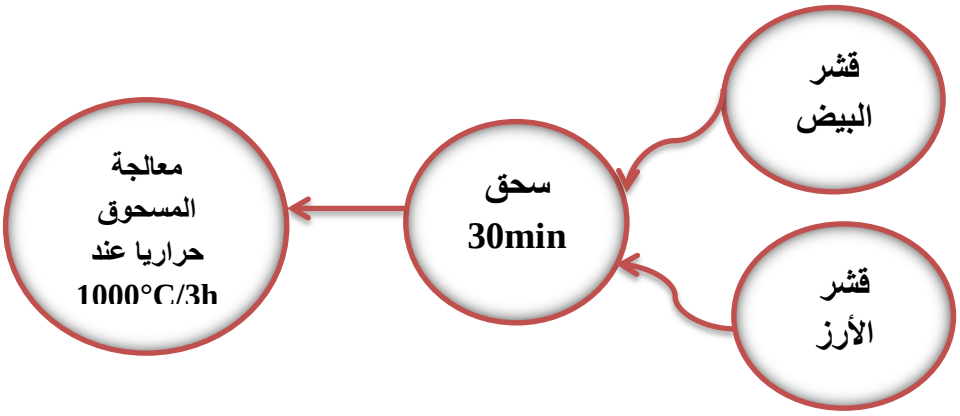

**الشكل I.13:** مخطط FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية محلول-هلام [47].

إن طريقة التحضير بآلية التفاعل الحالة الصلبة هي الأبسط مقارنة بالطرق الأخرى فهي غير سامة و صديقة للبيئة و خالية من المذيبات و غير مكلفة على عكس الطرق الكيميائية، و على هذا الأساس قمنا في هذه الدراسة بتحضير مسحوق الولسطانيت باستخدام آلية التحضير من مواد أولية مهملة و بخسة و متوفرة في الطبيعة.

## I.5.3. دراسة الخصائص الحيوية لمركب الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة

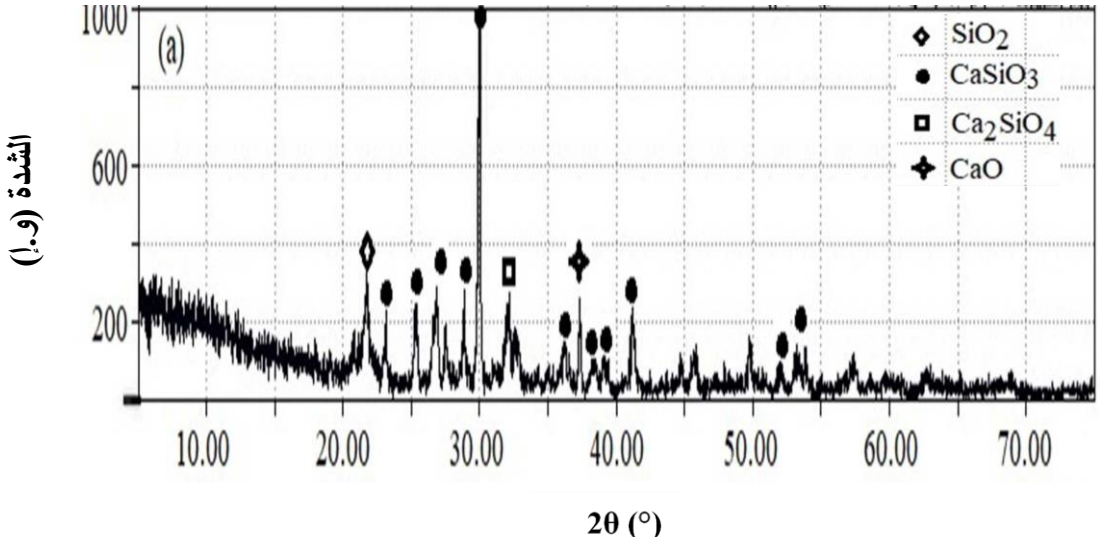
بغرض دراسة الخصائص الحيوية لمركب الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة من طرف الباحثة سازيا و زملائها تم غمس العينات في SBF لفترات زمنية مختلفة، و تعتبر هذه الطريقة من أحد الاختبارات الرائجة لدراسة الخصائص الحيوية، إذ أن تكوين الأباتيت على سطح المادة الحيوية في سائل الفيزيولوجي المحاكى يعد دليلا على الاستجابة البيولوجية للولسطانيت الخزفي خارج الجسم و قدرته على الارتباط داخل الجسم الحي.

استخدمت الباحثة سازيا و زملائها مواد محلية (نفايات حيوية) من أجل تحضير مسحوق الولسطانيت [48]، و **المخطط I.4** يوضح أهم مراحل التحضير :

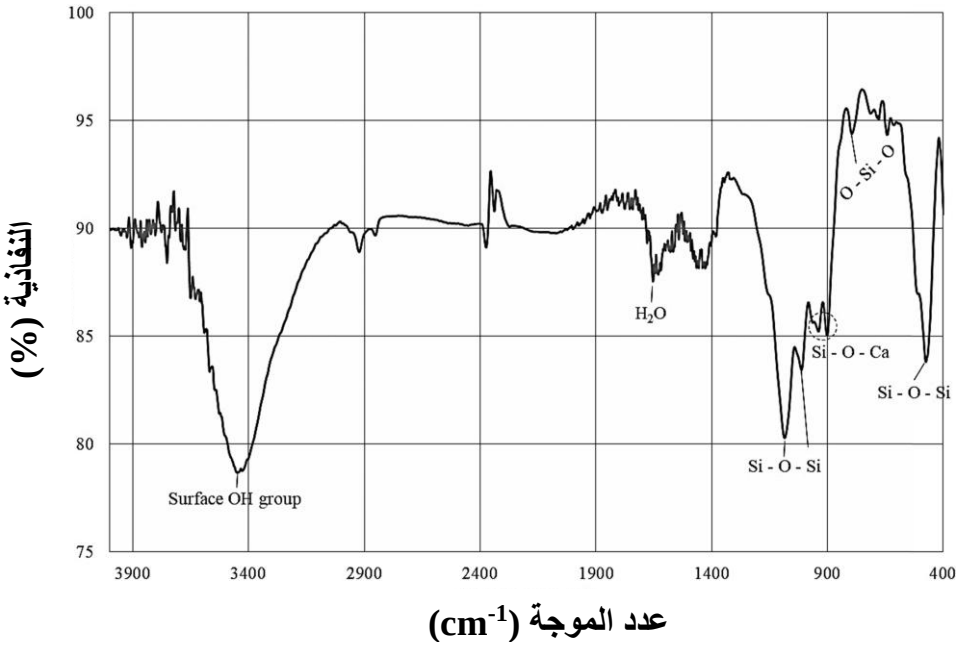



**المخطط I.4:** مراحل تحضير مسحوق الولسطانيت بآلية تفاعل الحالة الصلبة [48].

بعد تحليل المساحيق المحضرة من طرف الباحثة سازيا و زملائها بواسطة الأشعة السينية المبينة نتائجها في **الشكل I.14**، اتضح أن طور الولسطانيت هو السائد مع ظهور أطوار أخرى و تم تأكيد هذه النتائج بواسطة مخططات FTIR (**الشكل I.15**) [48].

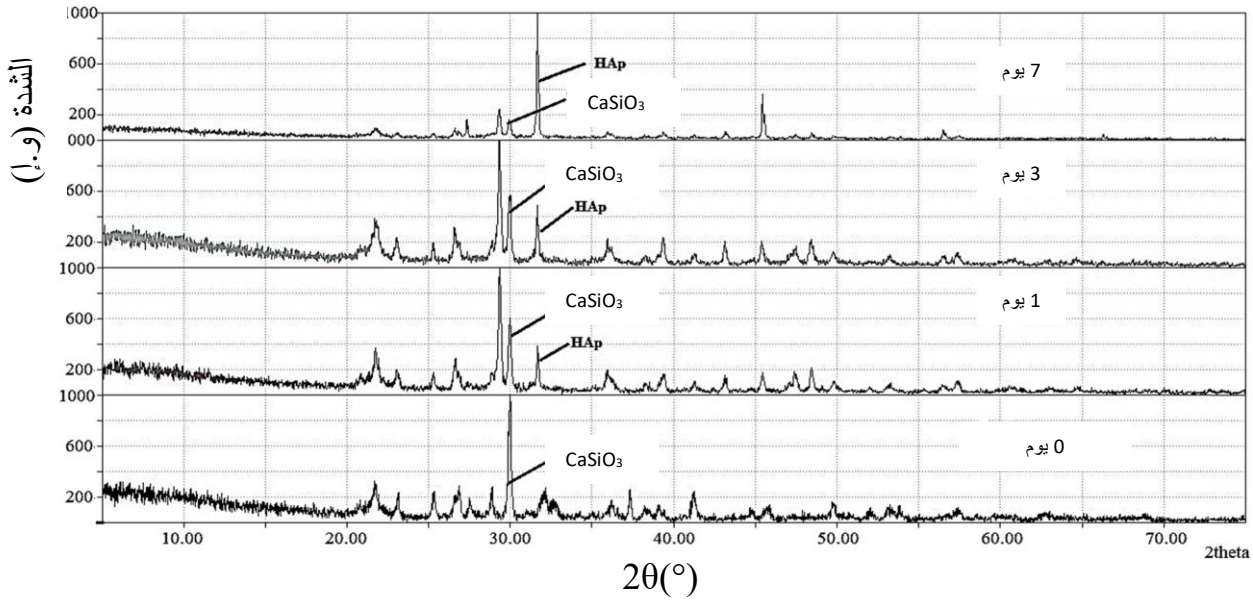



**الشكل I.14:** مخطط XRD لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة [48].

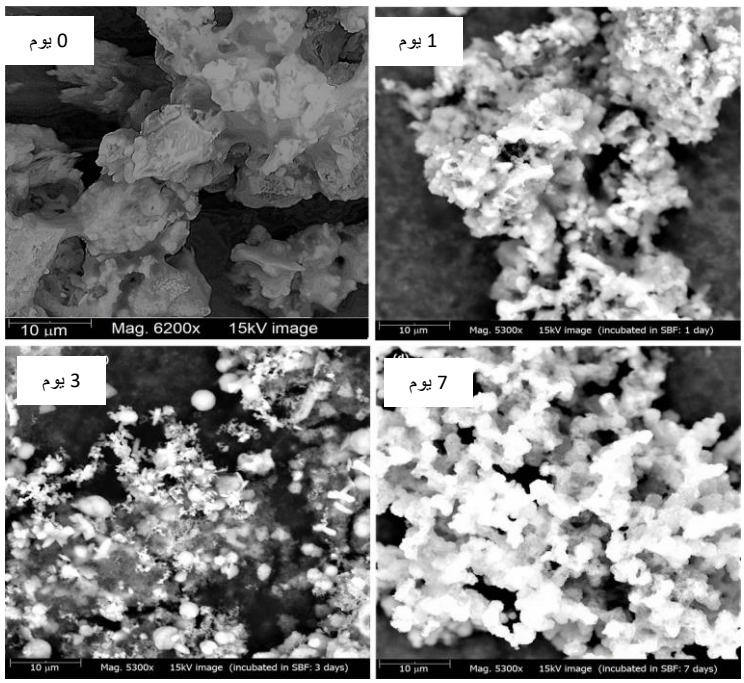



**الشكل I.15:** مخطط FTIR لمسحوق الولسطانيت المحضر بآلية تفاعل الحالة الصلبة [48].

بعد تعريض العينات المغموسة للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية وكذا المجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscopy(SEM) (**الشكلين I.16 و I.17**). بينت النتائج بداية تشكل طبقة من الهيدروكسي-أباتيت (HAp) على سطح الولسطانيت بعد مرور يوم واحد من الغمس و مع زيادة زمن الغمس تزايدت كثافة هذه الطبقة المترسبة [48].




**الشكل I.16:** مخططات XRD لمساحيق الولسطانيت قبل و بعد الغمس في SBF [48].




**الشكل I.17:** صور SEM لمساحيق الولسطانيت قبل و بعد الغمس في SBF [48].

# الفصل الثاني

# الطرق التجريبية

# و

# الأجهزة المستعملة

## II.1. المـــواد الأوليـــة المستـــعملة

إن أحد أهداف هذه الدراسة هو تحضير مركب الولسطانيت بأبسط طريقة و بأقل تكلفة و المتمثلة في التحضير بآلية تفاعل الحالة الصلبة، هذه الأخيرة تعتمد على تحضير الولسطانيت ($CaSiO_3$) انطلاقا من خلط كميات محددة من الأكاسيد الأولية، و في هذه الدراسة قمنا باستخدام مواد أولية بخسة و المتمثلة في نفايات قشر بيض الدجاج كمصدر طبيعي للكالسيوم وغبار السيليكا كمصدر لأكسيد السيليسيوم.

### II.1.1. أكسيد الكالسيوم

من المعروف أن أكسيد الكالسيوم يمكن استخلاصه من كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)، وهذا الأخير يتواجد في جميع أنحاء العالم و يغطي أكثر من 4% من القشرة الأرضية [49]، حيث أنه يتوفر في الطبيعة الكثير من مصادره مثل الحجر الجيري و القواقع و الأصداف و كذا قشر البيض [49،50]. و يعد الحجر الجيري من المصادر الأكثر شيوعا إلا أن التكلفة العالية لعملية الشحن و النقل تثبط استعماله كمادة أولية في الدراسات الحديثة، أما بالنسبة للقواقع و الأصداف فندرة تواجدها إلا في مناطق محددة (إلا في المناطق الساحلية) من العوامل المؤثرة سلبا على استخدامها. في حين يعتبر قشر البيض أحد المصادر الجذابة في الآونة الأخيرة و هذا بسبب تكلفته المنخفضة و توفره بكثرة. من هذا المنطلق قمنا باختيار قشر بيض الدجاج كمصدر لاستخلاص أكسيد الكالسيوم.

## 1. قشر البيض

### 1.1. عموميات حول قشر البيض

يتكون قشر البيض أساسا من 94% من $CaCO_3$ [51]، و هذا المحتوى العالي للمكون الحيوي ($CaCO_3$) في نفايات قشر البيض يسمح باستخدامها كبديل لـ$CaCO_3$ المخبري، و من المتوقع أن يصبح مصدرا مهما للمواد المتوافقة حيويا في التطبيقات الطبية [52].

و يشكل قشر البيض ما يقارب 11% من الكتلة الإجمالية للبيض [51]، و هذه القشور من المخلفات المنتشرة في أنحاء العالم و غالبا ما يتم التخلص منها في مدافن النفايات [53]. و هو ما يشكل عبئا اقتصاديا و هذا بالإضافة إلى بعض المخاوف البيئية، بما في ذلك انتشار الأمراض الفيروسية و مسببات الأمراض [54]، لذا فإن إعادة تدوير هذه المادة يمكن أن يقلل من هذه المخاوف.

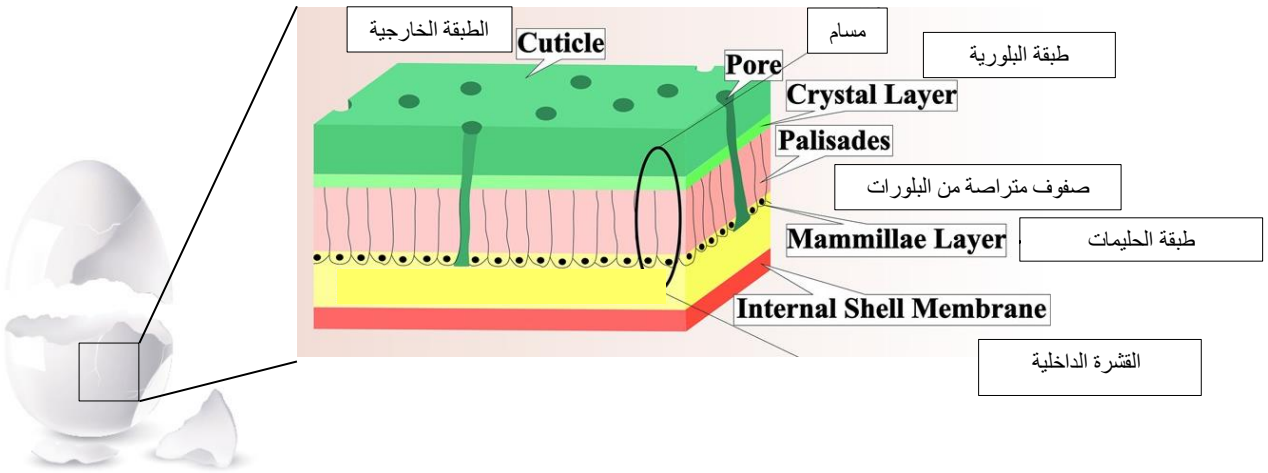


**الشكل II.1:** قشر بيض الدجاج المستخدم.

## 2.1. خصائص قشر البيض

### ○ البنية المجهرية

يمتلك قشر البيض بنية مجهرية فريدة من نوعها كما هو موضح في **الشكل 2.II** .




**الشكل 2.II:** البنية المجهرية لقشر بيض الدجاج [55].

### ○ التركيبة الكيميائية

يتكون قشر البيض من 95% من المعادن (مواد غير عضوية) و 3.5% من المواد العضوية و يحتوي أيضا على 1.6% من الماء. و قد أبلغ بعض الباحثين عن أن نسبة كربونات الكالسيوم تشكل ما يصل إلى 98.4% من المعادن، كما تم تسجيل وجود فوسفات الكالسيوم ($Ca_3(PO_4)_2$) و كربونات المغنزيوم ($MgCO_3$) بنسب قليلة و أيضا كميات ضئيلة من أيونات الصوديوم و البوتاسيوم و الكبريت و السيليكا. و لقشر البيض بنية مسامية (17000 مسام صغير) تسمح بنفاذ الهواء[56-58]. و الطبقة الخارجية للقشرة (البشرة أو الكيوتكل) تحتوي أساسا على 90% من البروتينات السكرية و 4% من الكربوهيدرات و 3% من الدهون، و هذا بالإضافة إلى 3% بلورات هيدروكسي-أباتيت [59].

### ○ النشاط البيولوجي

إن فوسفات الكالسيوم الموجود في تركيبة قشر البيض يرجح أن لهذا الأخير نشاط حيوي مرتفع، كما يمتلك قشر البيض قابلية الانحلال الحيوي مما يجعله مناسب لأبحاث المواد الحيوية [58]. كما أن العناصر النزرة (the trace elements) الموجودة في قشر البيض لها دور مهم خلال تشكيل العظم [51].

### 2.1.II. أكسيد السيليسيوم

يتكون أكسيد السيليسيوم ($SiO_2$) أساسا من السيليسيوم و الأكسجين و هما من العناصر الأكثر وفرة في الأرض، و يتواجد بنسب كبيرة في الطبيعة و بنى بلورية عديدة مثل الكوارتز[60]، و اعتمدنا في هذه الدراسة على غبار السيليكا (Silica fume) في حالته اللابلورية (**الشكل 3.II**)، و يعرف أيضا بالميكروسيليكا (Micro silica) و هو عبارة عن مادة بوزولانية (Pozzolanic Material) شديدة التفاعل بسبب نقائها و محتواها العالي لأكسيد السيليسيوم غير المتبلور، و هو عبارة عن نفايات صناعية تنتج عند درجات الحرارة التي تتجاوز 1800°C فيتبخر أحادي أكسيد السيليكون (SiO) من الأفران المنتجة للسيليكون و يخرج على شكل غاز، عندما يتلامس هذا الغاز مع الهواء يتفاعل مع الأكسجين و يتأكسد ليشكل جسيمات رقيقة من السيليكا غير المتبلورة. و يتوفر غبار السيليكا في اللونين الأبيض أو الرمادي و تكون جزيئاته صغيرة ($\leq 1\mu m$) و ذات شكل كروي و ناعمة جدا [61].



**الشكل 3.II:** غبار السيليكا المستخدم.

## 2.II. الدراسة التجريبية المتبعة

لتحضير مركب الولسطانيت اعتمدنا على مواد أولية مهملة بخسة، من ثم تمت دراسة النشاط الحيوي لهذا المركب.

### 1.2.II. تحضير مسحوق الولسطانيت

يبين **المخطط 1.II** وبصفة عامة المراحل المتبعة لتحضير مسحوق الولسطانيت و طرق التحليل المنتهجة.




**المخطط II .1:** يبين المراحل المتبعة لتحضير مسحوق الولسطانيت و تحليله.

## II.2.2. دراسة النشاط الحيوي خارج الجسم

### 1. تحضير سائل الفيزيولوجي المحاكى SBF

في عام 1991 تم اقتراح شرط أساسي للمادة التي ترتبط بالعظم و هو تكوين الأباتيت على سطحها عند غمسها في سائل الفيزيولوجي المحاكى SBF و هو محلول ذو تراكيز أيونية مساوية تقريبا لتلك الموجودة في بلازما الدم البشري (**الجدول II.1**). و منذ ذلك الحين، تم اعتماد تقييم المواد وفق تكوين الأباتيت على سطحها بعد غمسها في SBF [62،63].

لذا قمنا بتحضير سائل الفيزيولوجي المحاكى SBF كمحلول للغمس لفحص الاستجابة البيولوجية للمادة المحضرة (الولسطانيت) و هذا بإذابة المركبات الموضحة في **الجدول II.2** في الماء المقطر منزوع الأيونات و هذا وفق البروتوكول التجريبي الذي اتبعه كوكيبو و زملاؤه [62،64]، كما يلي:

- ✓ وضع 750mL من الماء المقطر في بيشر سعته 1L.
- ✓ إضافة كل المركبات المبينة في **الجدول II.2** (من1إلى9) بالترتيب مع المحافظة على درجة حرارة المحلول عند 37°C (باستخدام المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية).
- ✓ تعديل درجة الحموضة (pH= 7.4) بإضافة حمض الهيدروكلوريك و من ثم تعديل الحجم الكلي للمحلول إلى 1L عند 37°C.
- ✓ تخزين المحلول لفترة قصيرة ( بضعة أيام ) في الثلاجة (5 إلى10°).

**الجدول II.1:** تركيز أيونات SBF و بلازما الدم بـ mmol/l [63،65].

| تركيز الأيونات (mmol/l) | SBF | بلازما الدم |
|---|---|---|
| $Na^+$ | 142.0 | 142.0 |
| $K^+$ | 5.0 | 5.0 |
| $Mg^{2+}$ | 1.5 | 1.5 |
| $Ca^{2+}$ | 2.5 | 2.5 |
| $Cl^-$ | 148.8 | 103.0 |
| $HCO_3^-$ | 4.2 | 27.0 |
| $HPO_4^{2-}$ | 1.0 | 1.0 |
| $SO_4^{2-}$ | 0.5 | 0.5 |

**الجدول II.2:** المركبات المستخدمة لتحضير سائل الفيزيولوجي المحاكى بالترتيب.

| الترتيب | المركبات | الكمية (g) |
|---|---|---|
| **1** | NaCl | 7.996 |
| **2** | $NaHCO_3$ | 0.350 |
| **3** | KCl | 0.224 |
| **4** | $K_2HPO_4.3H_2O$ | 0.228 |
| **5** | $MgCl_2.6H_2O$ | 0.305 |
| **6** | محلول 1N- HCl | 35 ml |
| **7** | $CaCl_2.H2O$ | 0.368 |
| **8** | $Na_2SO_4$ | 0.071 |
| **9** | $(CH_2OH)_3CNH_2$ | 6.057 |
| **10** | محلول 1N- HCl المخفف | 10 ml |

## 2. غمس العينات

تم تحضير العينات على شكل مساحيق للغمس في محلول SBF وفقا للخطوات التالية:




**المخطط II.2:** مراحل تحضير العينات للغمس في SBF.

## II.3. الأجهزة المستعملة و طرق القياس

### II.3.1. التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي (TGA-DSC)

من أجل دراسة التحولات الطورية للمساحيق المحضرة خلال المعالجة استخدمنا جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي TGA-DSC من نوع METTLER TOLEDO بجامعة قسنطينة (**الشكل II.4**)، تصل درجة حرارته القصوى إلى 1600°C. حيث يعتمد التحليل الوزني الحراري (TGA) على قياس التغيرات في الكتلة تحت تأثير درجة الحرارة، و التحليل الحراري التفاضلي (DSC) يتيح تحديد التفاعلات الطاردة و الماصة للحرارة و درجة حرارة التبلور و كذا الانتقالات الطورية.




**الشكل II.4:** جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي (TGA-DSC).

### II.3.2. فلورة الأشعة السينية (XRF)

من أجل تحديد التركيب الكيميائي للمساحيق المحضرة استعملنا جهاز فلورة الأشعة السينية XRF من النوع BRUKER S8 TIGER بجامعة قسنطينة (**الشكل II.5**). يعمل الجهاز على تسليط الأشعة السينية على العينة، تمتص الأشعة من قبل ذرات المادة مما يؤدي إلى تحفيز الإلكترونات الداخلية. و هذا الانتقال يؤدي إلى انبعاث أشعة تحمل بصمة مميزة لكل عنصر.




**الشكل 5.II:** جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF).

## 3.3.II. حيود الأشعة السينية (XRD)

استخدمنا جهاز حيود الأشعة السينية XRD لدراسة البنية البلورية للمساحيق المحضرة من نوع Thermo-Scientific ARL Equinox 100 X-Ray Diffractometer بجامعة أم البواقي (**الشكل 6.II**)، يعمل هذا الجهاز على تسليط حزمة من الأشعة السينية أحادية اللون على العينة، تنعرج عند اصطدامها بالمستويات البلورية وفق علاقة براغ:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad \textbf{1.II}$$

θ:زاوية انعراج الأشعة.
n:رتبة الانعراج.
$d_{hkl}$:البعد بين المستويات البلورية.
λ:طول موجة الأشعة السينية.

كما يمكن تحديد الحجم البلوري (Crystallites) للعينات من خلال معادلة Scherrer [66]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM\cos\theta} \qquad \textbf{2.II}$$

حيث :D الحجم البلوري، K=0.9 معامل الشكل، FWHM العرض عند منتصف خط الانعراج.

تم التعرف على الأطوار المتشكلة في بحثنا بواسطة برنامج (HighScore Plus) الخاص بحيود الأشعة السينية، الذي يحتوي على جميع بطاقات العناصر JCPDS للمركبات.

تم قياس درجة تبلور الولسطانيت من بيانات XRD باستخدام العبارة التالية [41] :

$$Xc = 1 - (Ic/(Ic + Ia)) \times 100 \qquad \textbf{3.II}$$

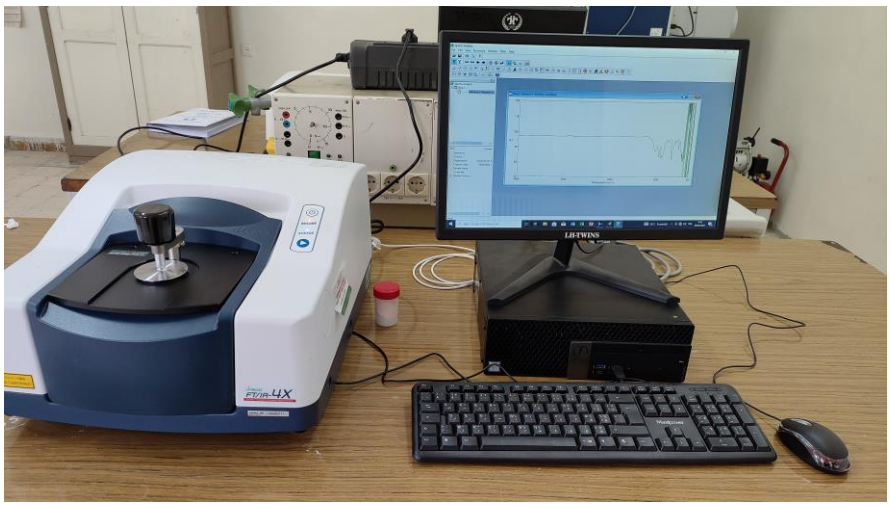
حيث: $X_c$ درجة التبلور، $I_c$ مساحة تحت القمم البلورية، $I_a$ مساحة تحت المناطق غير المتبلورة.




**الشكل 6.II:** جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).

## 4.3.II. الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)

استخدمنا جهاز الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FT/IR-4X من نوع JASCO بجامعة تبسة (**الشكل 7.II**)، لتحديد الطبيعة الكيميائية للمواد و دراسة التغيرات التي تحدث للجزيئات من خلال دراسة اهتزازات الروابط الكيميائية داخل الجزيئات، يعتمد الجهاز على امتصاص المادة للأشعة تحت الحمراء في المجال ($400\text{-}4000cm^{-1}$)، مما ينتج طيفا مميزا لكل مركب كيميائي.



**الشكل 7.II:** جهاز الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).

### II.5.3. المجهر الالكتروني الماسح (SEM)

تم استخدام جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM المزود بمطياف تحليل الطاقة المشتتة للأشعة السينية EDX من النوع Quanta FEG 250 بجامعة باتنة، لدراسة البنية المجهرية و تتبع التغيرات التي تحدث على مستوى سطح المادة، يعتمد الجهاز على تسليط شعاع عمودي من الإلكترونات على سطح العينة، مما يؤدي إلى انبعاث إشارات تستخدم لتكوين صور عالية الدقة و تحديد التركيب الكيميائي.

### II.6.3. المجهر الالكتروني النافذ (TEM)

المجهر الالكتروني النافذ TEM يستخدم لفحص و تحليل الهياكل الداخلية للعينات بدقة عالية تصل إلى مستوى الذرات، يعتمد على طريقة إرسال شعاع من الإلكترونات عبر العينة ثم تحليل الأنماط الناتجة عن تفاعل الإلكترونات مع العينة لتكوين صورة تفصيلية. في هذه الدراسة تم استخدام TEM من النوع JEM-F200 المتواجد بجامعة قسنطينة (**الشكل II.8**).




**الشكل II.8:** جهاز المجهر الالكتروني النافذ (TEM).

### II.7.3. الفرن الكهربائي

تمت عملية الكلسنة للعينات باستخدام فرن كهربائي NABERTHERM من نوع HEARTH OVEN بجامعة تبسة (**الشكل II.9**)، والذي يتميز بدرجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C، إضافة إلى إمكانية برمجة سرعة التسخين و درجة الحرارة و زمن المعالجة.




**الشكل II.9:** فرن كهربائي درجة حرارته القصوى 1100°C.

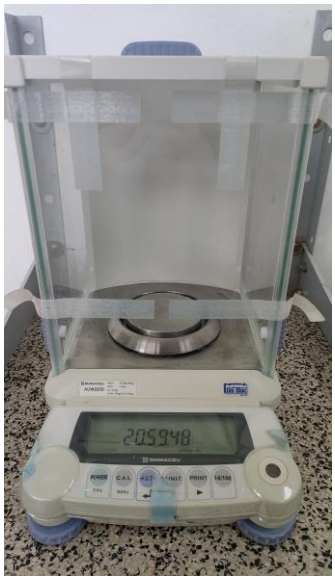
أما عملية التلبيد، فقد أجريت باستخدام فرن NABERTHERM بجامعة قسنطينة (**الشكل II.10**) الذي يتميز بدرجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1600°C.



**الشكل II.10:** فرن كهربائي درجة حرارته القصوى 1600°C.

### 8.3.II. الميزان

استخدمنا ميزان من نوع SHIMADZU AUW 220D وذي دقة قياس d=0.1 mg /0.01mg (**الشكل II.11**).



**الشكل II.11:** ميزان.

### 9.3.II. جهاز السحق

اعتمدنا في هذه الدراسة على السحق اليدوي باستخدام الهاون (**الشكل II.12**).



**الشكل II.12:** الهاون.

## 10.3.II. الغربال

من أجل مجانسة المساحيق المحضرة تم استخدام غرابيل في مجال [100-200µm] (**الشكل 13.II**).



**الشكل 13.II:** الغربال.

## 11.3.II. جهاز الخلط المغنطيسي

بغرض مزج ومجانسة المحاليل و المركبات الكيميائية المختلفة عند درجة حرارة محدّدة استعملنا جهاز الخلط المغنطيسي (**الشكل 14.II**).



**الشكل 14.II:** جهاز الخلط المغنطيسي.

### 12.3.II. قياس درجة الحموضة

من أجل قياس درجة حموضة المحاليل استخدمنا جهاز Waterproof Pen Tester pH/mV/Temp (**الشكل II.15**)، يقيس درجة الحرارة و كذا درجة حموضة المحلول .



**الشكل II.15:** جهاز قياس درجة الحموضة.

### 13.3.II. الحاضنة الكهربائية

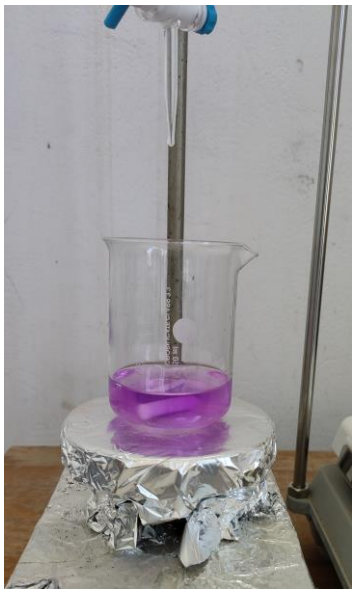
لغمس العينات في سائل الفيزيولوجي المحاكى تم استخدم الحاضنة الكهربائية و هي جهاز مبرمج على درجة حرارة 37°C (**الشكل II.16**).




**الشكل II.16:** الحاضنة الكهربائية.

### 14.3.II. قياس تركيز الأيونات

لقياس تركيز أيونات الكالسيوم لمحلول الجسم المقلد استعملنا طريقة المعايرة بالاستخدام EDTA (ثنائي أمين رباعي حمض الأسيتيك)، و هي طريقة شائعة لقياس تركيز أيونات الكالسيوم في المحلول (**الشكل II.17**) .



**الشكل II .17:** المعايرة باستخدام EDTA.

### 15.3.II. قياس الكتلة الحجمية

الكتلة الحجمية تعبر عن مقدار الكتلة لكل وحدة حجم من المادة، يتم غمر العينة في الماء و قياس كمية الماء المزاح ، و كذلك قياس كتلة العينة بواسطة ميزان حساس.

أما نسبة المعالجة الحرارية فتحسب بقسمة الكتلة الحجمية للعينة على القيمة النظرية لهذه الأخيرة وفق **العلاقة II.4**:

$$\text{نسبة المعالجة الحرارية}(\%) = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{th}} \times 100 \qquad \textbf{4.II}$$

## 16.3.II. حساب نسبة الفراغات الظاهرية

يتم حساب نسبة الفراغات وفق **العلاقة 5.II**:

$$P\ (\%) = 100 - (\%)\text{نسبة المعالجة الحرارية} \qquad \mathbf{5.II}$$

# الفصل الثالث

# النتائج التجريبية

# و

# مناقشتها

المحور الأول

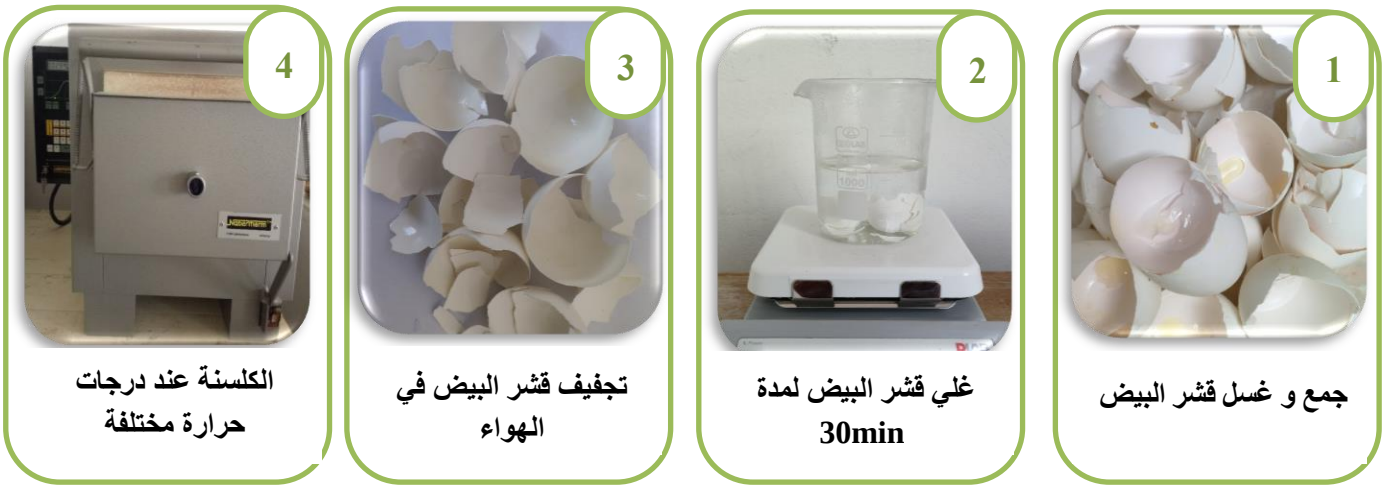
# تحليل المواد الأولية

## 1.III. نتائج تحليل المواد الأولية

نهدف في هذا المحور لتحسين الشروط التجريبية لتحضير المواد الأولية و استخدامها لتحضير مركب الولسطانيت اطلاقا من نفايات حيوية و صناعية. و من هذا المنطلق تم في هذا المحور توضيح كل الإجراءات و الشروط التجريبية اللازمة لتحضير المواد الأولية باتباع عدة تحاليل (TGA-DSC و XRF و XRD و SEM و TEM و كذا FTIR) بغرض استنتاج درجة حرارة التفكك و هذا من خلال تتبع التحولات الطورية للمادة الأولية.

### 1.1.III. تحضير أكسيد الكالسيوم

لتحضير أكسيد الكالسيوم تم غسل كمية كافية من مخلفات قشر البيض يدويا تحت ماء الصنبور لإزالة الأوساخ و الغشاء الداخلي للقشر. لنقوم بعد ذلك بوضعها في بيشر وغليها لمدة 30 دقيقة في الماء المقطر مع التحريك المستمر من ثم تجفف هذه المخلفات في الهواء لبضعت أيام، ليتم بعد ذلك كلسنة هذه العينات عند درجات حرارة مختلفة (**المخطط 1.III**). و يتم الاحتفاظ بكمية كافية من هذه المادة في قارورات زجاجية محكمة الإغلاق لحفظها من الرطوبة بغرض توحيد الشروط التجريبية في هذه الدراسة.




**المخطط 1.III:** يوضح مراحل تحضير أكسيد الكالسيوم.

## 1. الكلسنة الأولى لكربونات الكالسيوم

### 1.1. التحليل الحراري

بهدف التعرف على التحولات التي تحدث للمادة الأولية المستخدمة كمصدر لأكسيد الكالسيوم و تحديد درجة حرارة الكلسنة المناسبة، قمنا بوزن 0.2g من قشر البيض الخام المسحوق جيدا يدويا لتحليلها في جهاز التحليل الحراري، حيث اعتمدنا الشروط التجريبية التالية:

- درجة الحر ارة العظمى: 1300 °C.
- سرعة التسخين: 6°/min.

و من خلال نتائج التحليل الحراري (TGA-DSC) الموضح في **الشكل 1.III** تبين أنه أثناء المعالجة الحرارية لقشر البيض تحدث عدة تغيرات. وهذا ما يوضحه منحنى TGA الذي يتضح من خلاله وجود مرحلتين لفقدان الكتلة :

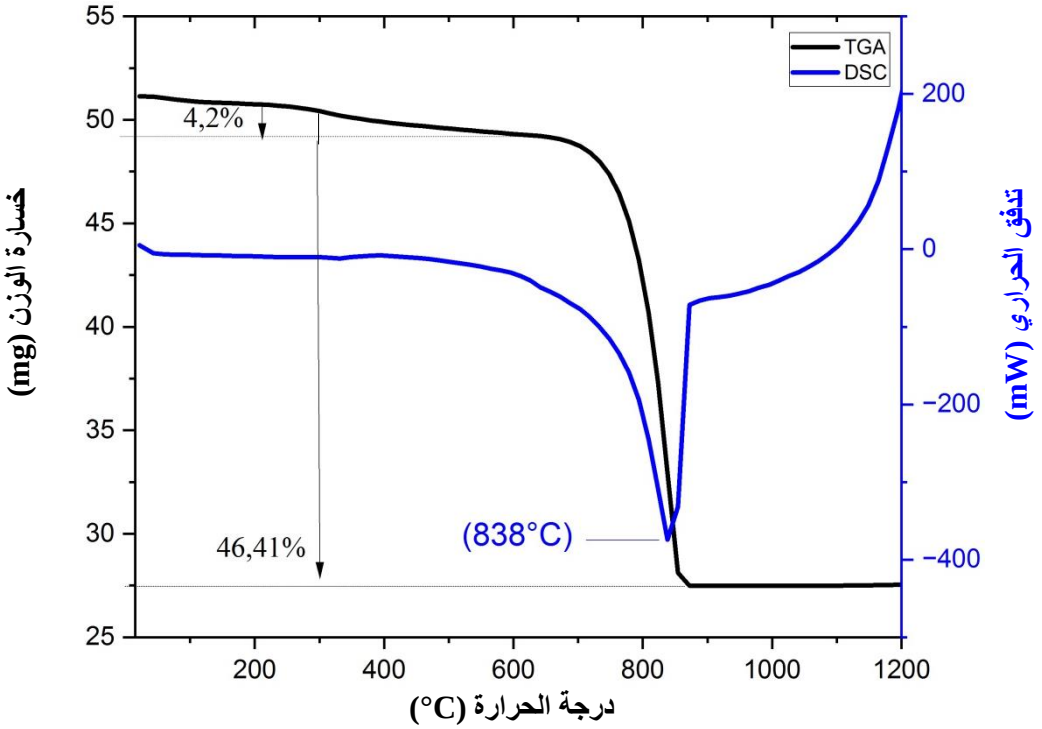
- **المرحلة الأولى :**

لاحظنا خلال هذه المرحلة الممتدة بين 100 و 700°C التناقص الطفيف في الكتلة و المقدر بـ4.2% ، و يمكن ارجاع ذلك لخروج الماء والمركبات العضوية في هذه المرحلة [67،68].

- **المرحلة الثانية :**

لاحظنا خلال هذه المرحلة الفقد الكبير في الكتلة و هذا في المجال الحراري الممتد بين 700 و 879°C و المقدر بـ46.41% و يفسر ذلك بتحول $CaCO_3$ الى CaO و هذا نتيجة خروج ثاني أكسيد الكربون [69]، وهو ما يتوافق مع الذروة الماصة للحرارة التي أظهرها منحنىDSC. ويحدث هذا التحول وفق التفاعل الحر اري التالي:

$$CaCO_3 \xrightarrow{900°C} CaO + CO_2 \qquad \textbf{1.III}$$




**الشكل 1.III:** التحليل الحراري لقشر البيض.

و من هذا المنطلق تم تحديد عدة درجات حرارة و المتمثلة في 900 و950 و1000°C و هذا لفترات زمنية مختلفة و هي 3 و 2 و 1h على التوالي، و هذا بهدف تحديد درجة الحرارة و الزمن المناسبين لعملية الكلسنة لاستخلاص CaO بأكثر وفرة و أقل تكلفة.

## 2.1. التحليل الكيميائي

بعد معالجة المادة الأولية (قشر البيض) حراريا تحصلنا على مساحيق بيضاء ذات حبيبات هشة، قمنا بتحليلها بغية تحديد تركيبتها الكيميائية بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية (XRF)، و هذا بأخذ كمية من مسحوق قشر البيض قبل و بعد الكلسنة (900°C/3h و 950°C/2h و 1000°C/1h) فكانت النتائج كما هو موضح في **الجدول III.1**.

هذه النتيجة، تظهر أن أكسيد الكالسيوم CaO يمكن أن يستخلص بنسب عالية من قشر البيض بعد معالجته عند 1000°C لمدة ساعة فقط و هذا مقارنة مع درجات الحرارة الأخرى.

إلى جانب ذلك، وجدت عناصر كيميائية في قشر البيض المكلسن عند 1000°C لمدة ساعة و منها أكسيد المغنزيوم MgO (0.969%) و كربونات الصوديوم $Na_2O$ (0.176%) و أكسيد الفوسفور $P_2O_5$ (0.346%) و كذا أكسيد الكبريت $SO_3$ (0.166%). و التي من المتوقع أن تحسن خصائص التلبيد حيث بينت الدراسات السابقة أن لإضافة كل من MgO و$Na_2O$ دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية و تحسين الخصائص الحيوية للمادة المراد تحضيرها [70،71]، و من المعروف أن درجة حرارة انصهار $P_2O_5$ و $SO_3$ منخفضة و هي أقل من 600°C، ما يعزز تشكل الطور السائل و بالتالي تحسين عملية التلبيد.و من المعروف أيضا أن المواد التي تحتوي على الفضة (Ag) و أكسيد النحاس (CuO) تظهر نشاطا إضافيا مضادا للميكروبات ( تثبيط نمو الميكروبات) [72،73]. كما أن النسب الضئيلة لأكسيد الزنك ZnO و أكسيد الزركونيوم $ZrO_2$ المتواجدة في قشر البيض المكلس تحسن التلبيد و حيوية المادة[74].

**الجدول 1.III:** التحليل الكيميائي لقشر البيض قبل و بعد الكلسنة.

| العناصر | قبل الكلسنة (قشر البيض) | بعد الكلسنة 900°C/3h | بعد الكلسنة 950°C/2h | بعد الكلسنة 1000°C/1h |
|---|---|---|---|---|
| **CaO** | %96.8 | %98.0 | %97.8 | %98.1 |
| **MgO** | %1.11 | %1.04 | %1.08 | %0.969 |
| **$P_2O_5$** | %0.782 | %0.385 | %0.514 | %0.346 |
| **$SO_3$** | 0.780% | %0.175 | %0.173 | %0.166 |
| **$Na_2O$** | %0.230 | %0.243 | %0.232 | %0.176 |
| **$K_2O$** | 962 PPM | 656 PPM | 684 PPM | 699 PPM |
| **$SiO_2$** | 649 PPM | 147 PPM | 150 PPM | 146 PPM |
| **SrO** | 605 PPM | 427 PPM | 433 PPM | |
| **Cl** | 452 PPM | 84.6 PPM | 110 PPM | |
| **$Al_2O_3$** | 185 PPM | | | |
| **$Fe_2O_3$** | 168PPM | 154 PPM | 140 PPM | 105 PPM |
| **$TiO_2$** | 145 PPM | | | |
| **Rh** | 75.1 PPM | 60.3 PPM | 63.4 PPM | 55.4 PPM |
| **CuO** | 67.5 PPM | 46.6 PPM | 49.1 PPM | 35.0 PPM |
| **NiO** | 44.5 PPM | | | 31.1 PPM |
| **$MoO_3$** | 31.2 PPM | | | |
| **$ZrO_2$** | | 142 PPM | 4.6 PPM | 88.9 PPM |
| **ZnO** | | 24.7 PPM | 26.6 PPM | 23.5 PPM |
| **Ag** | | | | 56.9 PPM |

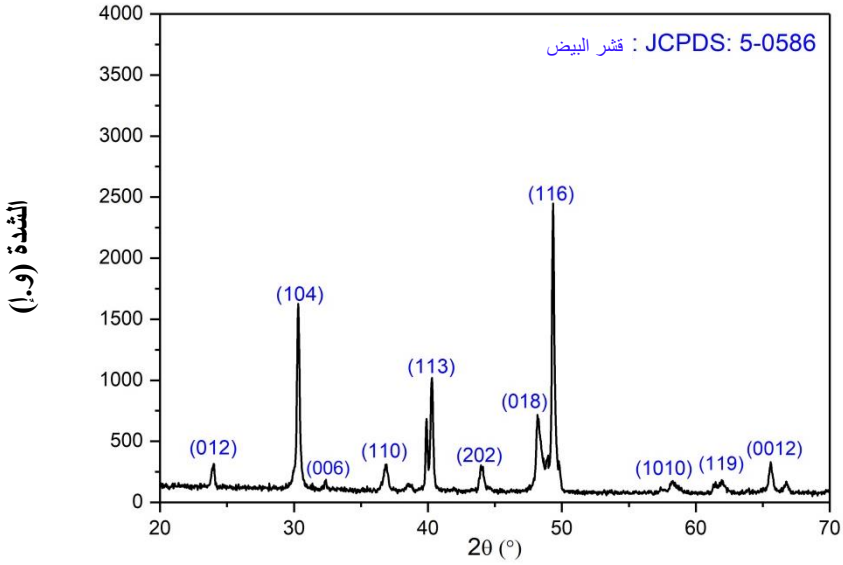
## 3.1. التحليل بحيود الأشعة السينية

- **التحولات الطورية**

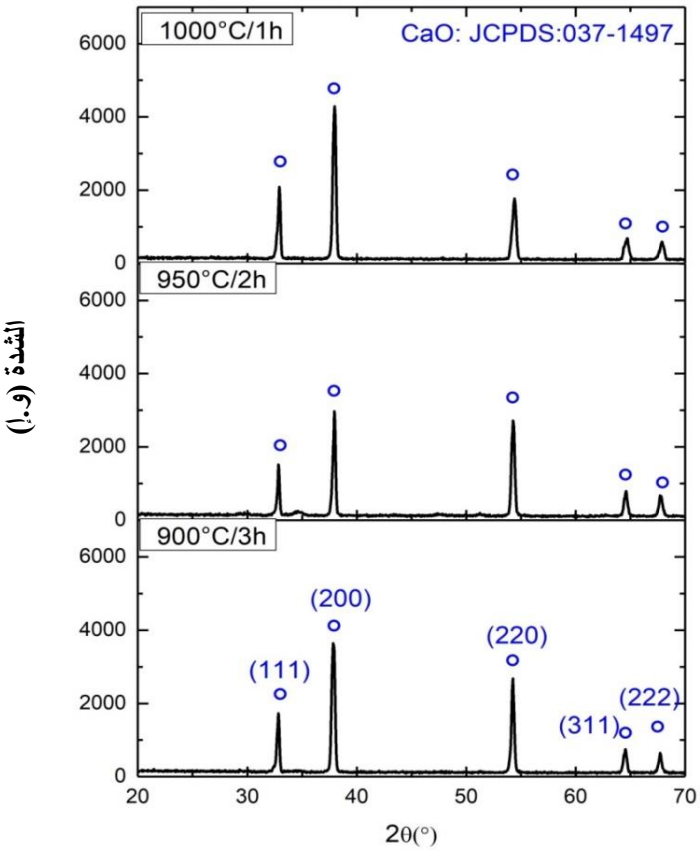
بغرض توضيح نتائج كلسنة قشر البيض قمنا بتعريض مسحوق قشر البيض الخام والمساحيق الناتجة بعد المعالجة الحرارية (900°C/3h و 950°C/2h و 1000°C/1h) للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية فتحصلنا على النتائج المبينة في **الشكلين 2.III و 3.III**.

- **قبل الكلسنة :** لاحظنا من خلال طيف الانعراج لمسحوق قشر البيض الخام قبل الكلسنة (**الشكل 2.III**) أن جميع خطوط الانعراج الظاهرة تنتمي إلى طور واحد و هو مادة الكالسيت ($CaCO_3$) و الذي يتميز بالقمم عند زاويا الانعراج 30.25° و 39.88° و 49.32°، وهي تتطابق مع بيانات JCPDS (5-0586)، كما لاحظنا عدم ظهور أي طور آخر، الأمر الذي يرجح النقاوة العالية لقشر البيض.
- **بعد الكلسنة :** بعد معالجة قشر البيض حراريا (**الشكل 3.III**) لاحظنا اختفاء خطوط الانعراج المميزة لكربونات الكالسيوم $CaCO_3$ كليا (لكل العينات) مع ظهور طور جديد المتمثل في أكسيد الكالسيوم (CaO) و هذا عند زوايا الانعراج 32.81° و 37.93° و 54.26° و 64.58° و كذا

67.88° وهي تتطابق مع بطاقة بيانات JCPDS (037-1497)، وهذا ما يدل على أن قشر البيض المكلسن في الهواء عند درجات حرارة مختلفة يتفكك إلى CaO . كما أظهرت نتائج XRD أن شدة قمم العينات المعالجة حراريا عند 1000°C/1h هي الأعلى مقارنة بالمساحيق الأخرى، مما يثبت صحة الفرضية السابقة.




**الشكل 2.III:** مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق قشر البيض.




**الشكل 3.III:** مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق قشر البيض المعالج عند درجات حرارة مختلفة.

- **حساب الحجم البلوري لأكسيد الكالسيوم المستخلص**

اعتمادا على نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD لمساحيق CaO الناتجة عن المعالجة الحرارية (900°C/3h و 950°C/2h و 1000°C/1h)، تم حساب الحجم البلوري لهذه المساحيق المستخلصة بعلاقة Scherrer[76]، و ذلك بقياس عرض نصف القمة FWHM لخط الانعراج الخاصة بطور CaO عند 37° و نتائج الحجم البلوري لهذه العينات مبينة في **الجدول 2.III** .

**الجدول 2.III:** الحجم البلوري لمساحيق CaO الناتجة عن المعالجة الحرارية.

| درجة حرارة T (°C) | D(nm) |
|---|---|
| 900°C/3h | 27.68 |
| 950°C/2h | 48.74 |
| 1000°C/1h | 23.78 |

نلاحظ أن الحجم البلوري يختلف باختلاف درجة حرارة الكلسنة، إذ كان منخفضا بالنسبة للعينة المكلسنة عند 900°C لمدة 3 ساعات (27.68nm) على عكس العينة المكلسنة عند 950°C لمدة ساعتين (48.74nm) و يمكن ارجاع ذلك للمدة الزمنية المستغرقة أثناء المعالجة الحرارية، بينما كان الحجم البلوري الأصغر (23.78nm) بالنسبة للعينة المكلسنة عند 1000°C لمدة ساعة، و هذه القيمة تعتبر جيدة مقارنة بالنتائج التي أبلغ عنها الباحث علي و زملاؤه التي تتراوح بين 25 و 29nm [75].

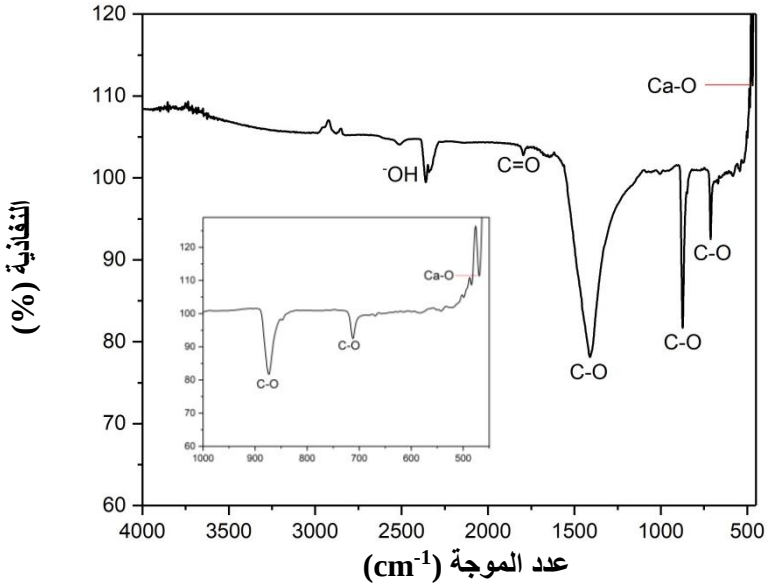
## 4.1. التحليل بالأشعة تحت الحمراء

من أجل تحديد التركيب الكيميائي لقشر البيض قبل و بعد الكلسنة تم تحليل العينات باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيث تم مسح مجال الترددات ($450\text{-}4000cm^{-1}$) فتحصلنا على الأطياف الموضحة في **الشكلين 4.III** و **5.III**.

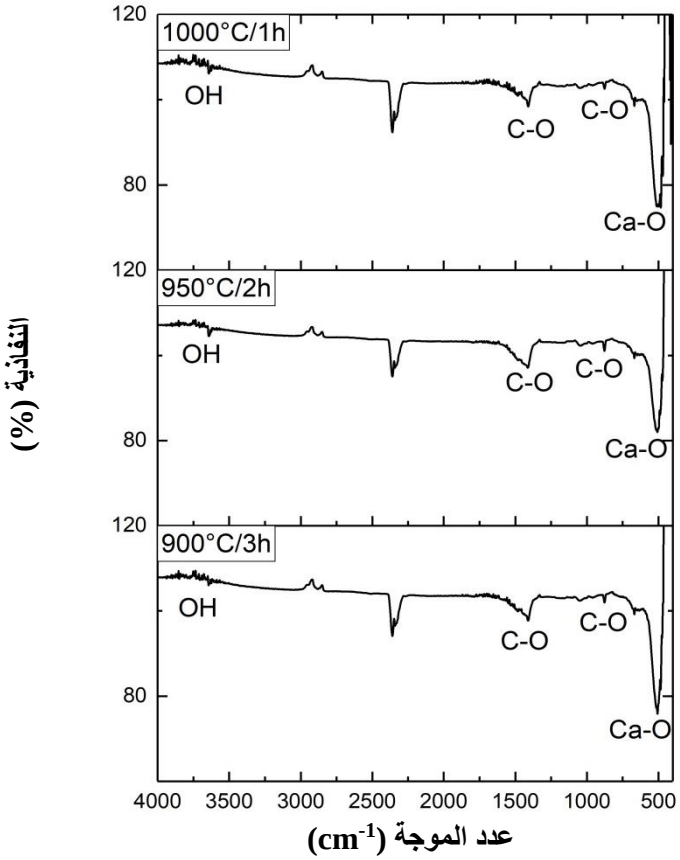
**قبل الكلسنة :** لاحظنا من خلال **الشكل 4.III** تواجد المجموعة المميزة للكربونات و هذا بظهور ترددات C-O عند $712cm^{-1}$ و $876cm^{-1}$ و$1409cm^{-1}$ [75]، كما ظهر خط امتصاص عند $468cm^{-1}$ خاص بالرابطة Ca-O [42]، بينما وجد نمط اهتزاز للرابطة C=O في حدود $1795cm^{-1}$[42]، كما ظهرت عصابة امتداد المجموعة الهيدروجينية الحمضية (-OH) عند $2511cm^{-1}$ [76].

**بعد الكلسنة :** بعد تعريض قشر البيض للمعالجة الحرارية من المتوقع تغير التركيبة الكيميائية التي حددناها سابقا ( قبل الكلسنة) و هذا ما يتضح من خلال **الشكل 5.III**، أين لاحظنا بالنسبة لجميع العينات تناقص شدة خطوط الامتصاص الخاصة بمجموعة الكربونات عند $876cm^{-1}$ و $1409cm^{-1}$ و اختفاء خط الامتصاص المميز للرابطة C-O عند $712cm^{-1}$، كما لاحظنا ظهور خط جديد مميز للرابطة OH عند $3643cm^{-1}$ [77]. أما بالنسبة لخط امتصاص الرابطة Ca-O لاحظنا انزياحه من $468cm^{-1}$ إلى $503cm^{-1}$ [78]، كما اختلفت حدة قمته باختلاف درجة حرارة الكلسنة (**الشكل 5.III**) إذ أن العينة

المعالجة عند 1000°C كانت ذات الحدة الأعلى مقارنة بالعينات الأخرى مما يرجح أن CaO أكثر وفرة بها. و هذه النتائج تتوافق مع نتائج CaO المخبري [79].




**الشكل 4.III:** مخطط الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لقشر البيض.




**الشكل 5.III:** مخططات الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لقشر البيض المعالج عند درجات حرارة مختلفة.

في هذا المحور من هذه الدراسة تمكنا من تحديد الشروط المثالية لاستخلاص أكسيد الكالسيوم CaO انطلاقا من مادة تستعمل بكثرة في حياتنا اليومية المتمثلة في قشر بيض الدجاج ($CaCO_3$) بعد معالجته حراريا، فمن خلال التحليل الحراري (TGA-DSC) تبين أن $CaCO_3$ يتحول إلى CaO عند درجة حرارة أعلى من 879°C. من هنا تم اختيار ثلاث درجات حرارة مختلفة للكلسنة (900°C/3h و 950°C/2h و 1000°C/1h). و باستخدام طرق التحليل XRF و XRD وFTIR، أكدت النتائج المتحصل عليها استخلاص أكسيد الكالسيوم CaO و بنسبة عالية قدرت بـ98.1 %عند 1000°C/1h و بحجم بلوري منخفض D=22.47nm و هذا بالمقارنة مع درجات الحرارة الأخرى. و من خلال هذه النتائج تم اقتراح CaO المستخلص من معالجة قشر البيض عند 1000°C/1h لاستخدامه في المراحل المتبقية في هذا البحث.

## 2.اماهة أكسيد الكالسيوم

بغرض تحسين عملية التلبيد نعتمد على تغيير الشكل الحبيبي لأكسيد الكالسيوم و هذا عن طريق إماهته، لذا قمنا بإضافة كمية كافية من الماء المقطر لمسحوق CaO مع التحريك المستمر، لاحظنا تفاعل هذا الخليط بشكل سريع عند مزجه مباشرة منتجا للحرارة و هذا حسب المعادلة التالية:

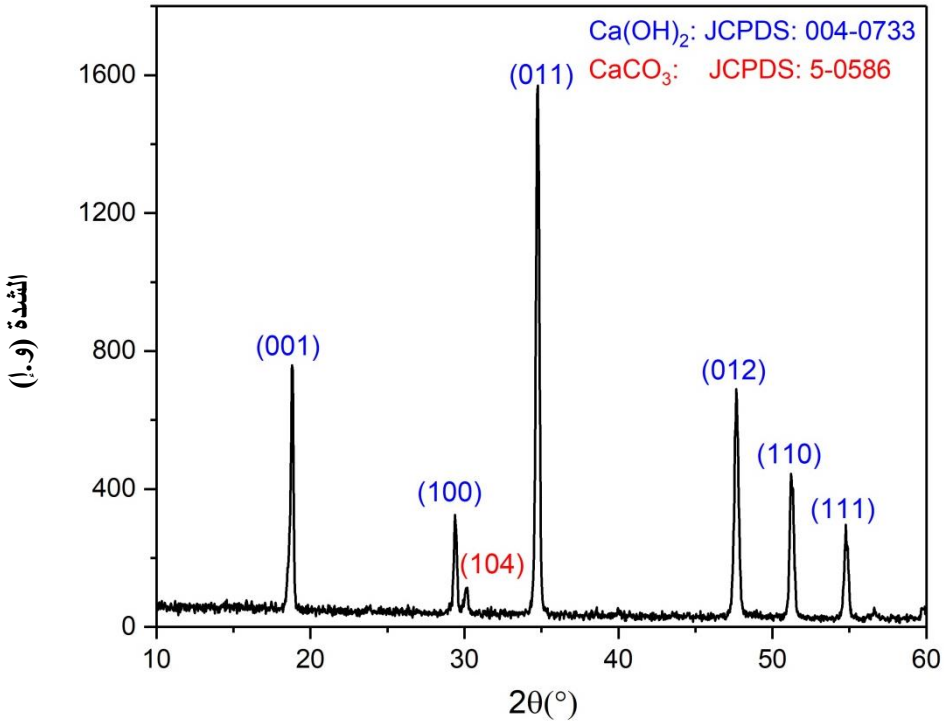
$$CaO + nH_2O \xrightarrow{25°C} Ca(OH)_2 + (n-1)H_2O + \Delta E \qquad \textbf{2.III}$$

بعد 24 ساعة قمنا بتجفيف هذا الخليط لإزالة الماء المتبقي في الفرن عند 130°C مشكلا لنا حبيبات دقيقة من هيدروكسيد الكالسيوم و هذا وفق المعادلة التالية:

$$Ca(OH)_2 + (n-1)H_2O \xrightarrow{130°C} Ca(OH)_2 \qquad \textbf{3.III}$$

### 1.2. التحليل بحيود الأشعة السينية

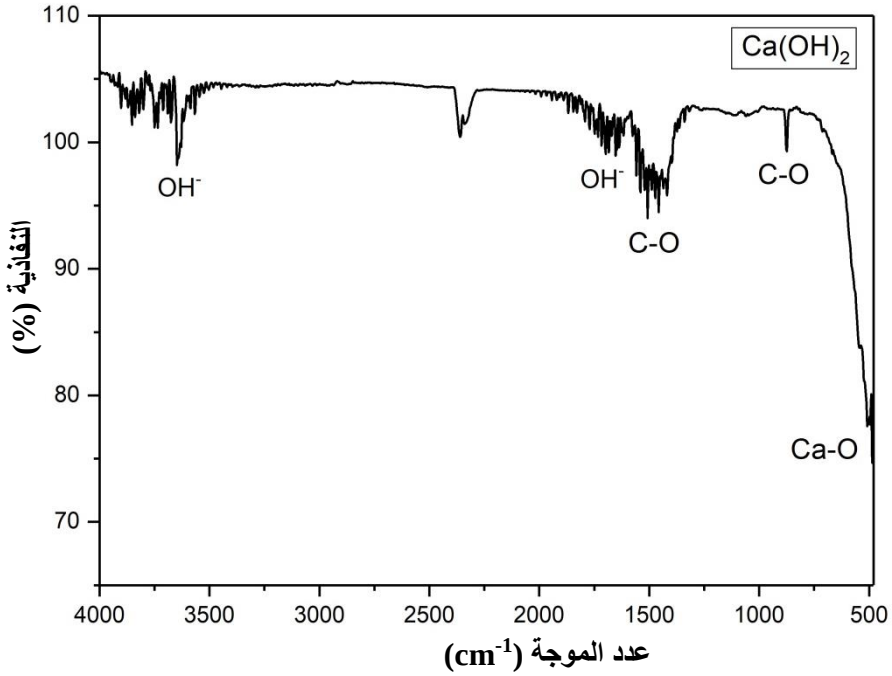
حللنا كمية من هيدروكسيد الكالسيوم الناتج باستخدام انعراج الأشعة السينية فتحصلنا على النتائج المبينة في **الشكل III.6**، أظهرت النتائج وجود خطوط انعراج واضحة جدا مميزة لطور هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ و هي متطابقة مع بطاقة JCPDS (004-0733)، بالإضافة إلى ذلك لاحظنا ظهور قمة ذات شدة صغيرة عند $2\theta=30.25°$ تنتمي لطور $CaCO_3$ [80]، الأمر الذي يمكن ارجاعه لامتصاص CaO لثاني أكسيد الكربون و هذا عند تحضير $Ca(OH)_2$ في الهواء لتتشكل لنا كمية قليلة جدا من كربونات الكالسيوم و هذا ما يتوافق مع النتائج التي أبلغ عنها الباحث حسين و زملائه[81].




**الشكل 6.III:** مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق هيدروكسيد الكالسيوم.

## 2.2. التحليل بالأشعة تحت الحمراء

قمنا بتحليل كمية من مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيث تم مسح مجال الترددات ($450\text{-}4000cm^{-1}$) فتحصلنا على الطيف الموضح في **الشكل 7.III**، الذي من خلاله يمكننا ملاحظة عصابة عند التردد $3648cm^{-1}$ الخاصة بالرابطة $OH^-$ [82]، بينما ظهرت ترددات اهتزاز الرابطة C-O عند $873cm^{-1}$ و $1464cm^{-1}$[83]، كما سجلنا خط امتصاص الخاص بالرابطة Ca-O عند $512cm^{-1}$ [84]. تتوافق هذه النتائج مع نتائج $Ca(OH)_2$ المخبري للباحث هابتي[79]، و عليه يمكننا القول أننا تحصلنا على هيدروكسيد الكالسيوم.




**الشكل III.7:** مخطط امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمسحوق هيدروكسيد الكالسيوم.

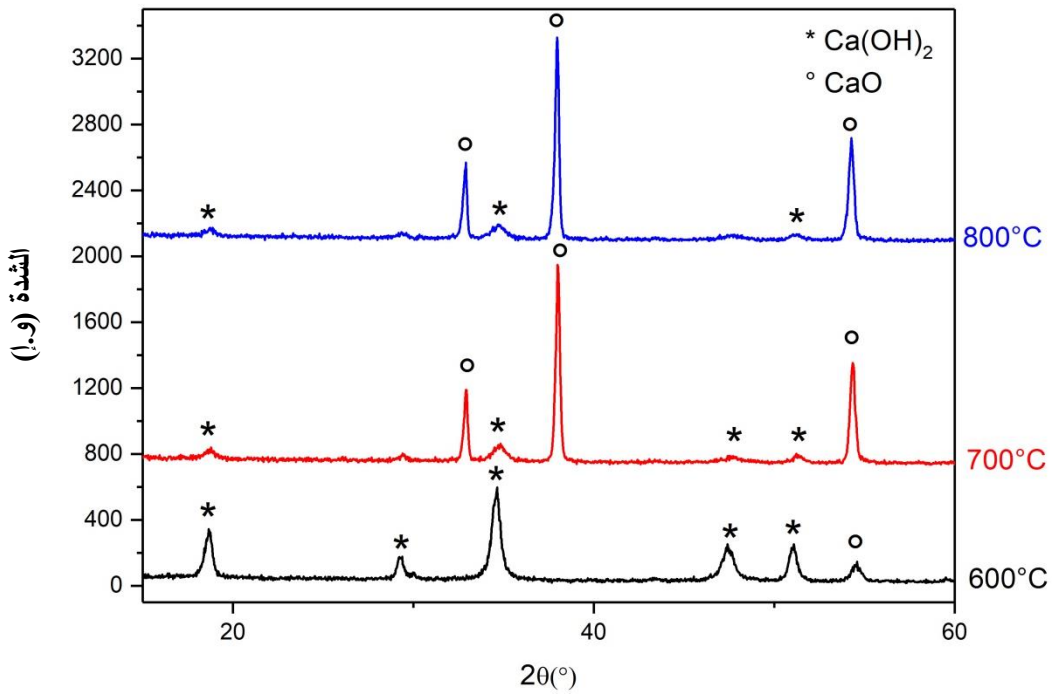
## 3. الكلسنة الثانية

أكسيد الكالسيوم من المكونات الأساسية لتحضير مركب الولسطانيت، لهذا الغرض وجب علينا كلسنة مسحوق هيدروكسيد الكالسيوم لاستخلاص أكسيد الكالسيوم. و من المعروف أن هيدروكسيد الكالسيوم يتفكك عند درجة حرارة أعلى من 580°C ليتحول إلى أكسيد الكالسيوم، بناء على ذلك قمنا بتحديد درجات حرارة مختلفة (600 و 700 و 800°C) للمعالجة الحرارية لمدة ساعتين.

### 1.3.التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

من أجل تحديد الشروط التجريبية المثالية لهذه المرحلة من التجربة، قمنا بتحليل مساحيق $Ca(OH)_2$ المعالجة عند درجات حرارة مختلفة باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية و النتائج المتحصل عليها مبينة في **الشكل III.8**.

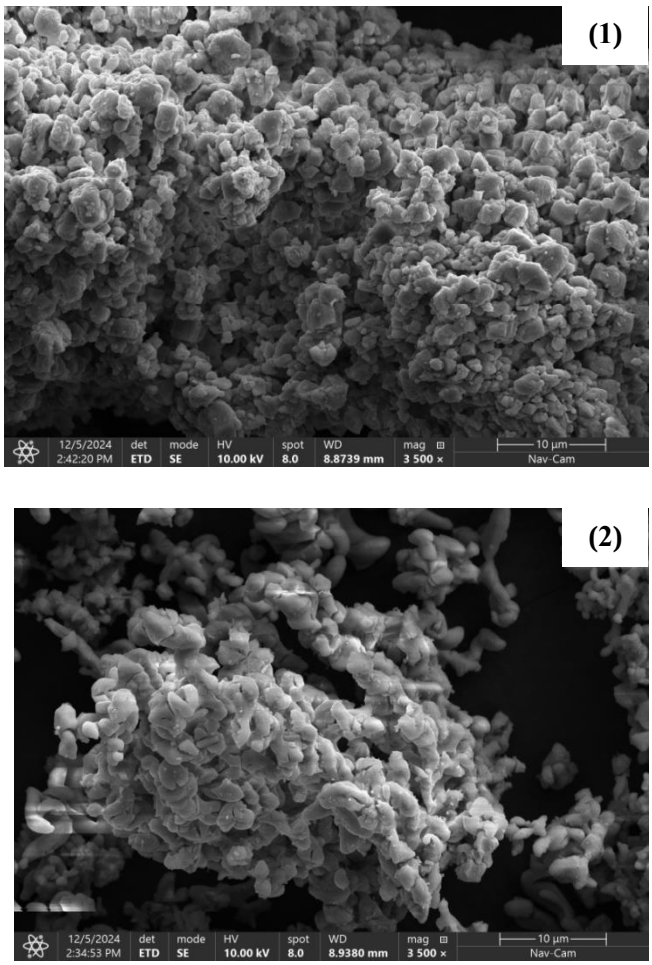
حيث بدأت مؤشرات التحول بالظهور عند 600 °C، وتزايدت عند 700 °C . أما عند 800 °C ، فقد سُجلت أعلى شدة لقمم CaO، ما يدل على استخلاص فعّال لأكسيد الكالسيوم، مما يجعلها الدرجة المثلى لهذه المرحلة.



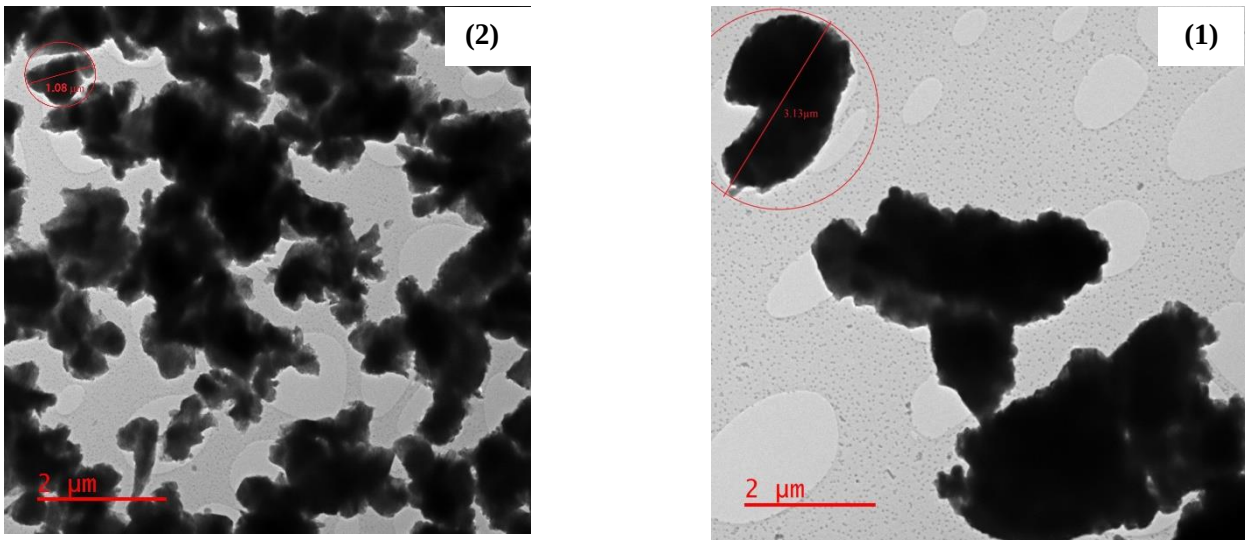

**الشكل 8.III:** مخططات انعراج الأشعة السينية لمساحيق $Ca(OH)_2$ المعالجة عند 600°C و 700°C و 800°C لمدة ساعتين.

## 4. تأثير الإماهة على البنية المرفولوجية لأكسيد الكالسيوم

للبنية المرفولوجية و قياس حجم الحبيبات أهمية بالغة في تحديد تأثير الإماهة على أكسيد الكالسيوم، لذا قمنا بمشاهدة صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لمساحيق CaO قبل الإماهة و $Ca(OH)_2$ بعد الإماهة (**الشكل 9.III**)، و كذا مشاهدة صور المجهر الالكتروني النافذ (TEM) لمساحيق CaO قبل و بعد الكلسنة الثانية (**الشكل 10.III**). حيث يبين **الشكل 11.III** البنية المرفولوجية غير المنتظمة لكل من أكسيد الكالسيوم و هيدروكسيد الكالسيوم على شكل تجمعات صغيرة و بالتدقيق أكثر لاحظنا أن حبيبات $Ca(OH)_2$ أصغر حجما مقارنة بحجم CaO. و هذا ما تؤكده نتائج TEM المبينة في **الشكل 10.III** فعند حساب حجم الحبيبات المادة الأولية (بعد الكلسنة الثانية) و الذي قدر بـ 1µm وجد أنه أصغر من حجم حبيبات أكسيد الكالسيوم قبل المعالجة بالماء المقطر المقدر بـ 3µm. و من الجدير بالذكر أن الحجم الحبيبي يتناسب عكسا مع الطاقة السطحية، إذ أن تناقصه يؤدي إلى الزيادة في الطاقة السطحية و التي تتولد عنها القوى المحركة المساهمة في عملية التلبيد[75،85]، و بناء على ذلك و على النتائج المبينة تم اعتماد العينات المكلسنة للمرة الثانية عند 800°C بعد الإماهة لاستخدامها كمادة أولية لتحضير مركب الولسطانيت.




**الشكل 9.III:** الشكل المرفولوجي باستخدام SEM لمساحيق : (1) هيدروكسيد الكالسيوم، (2) أكسيد الكالسيوم.

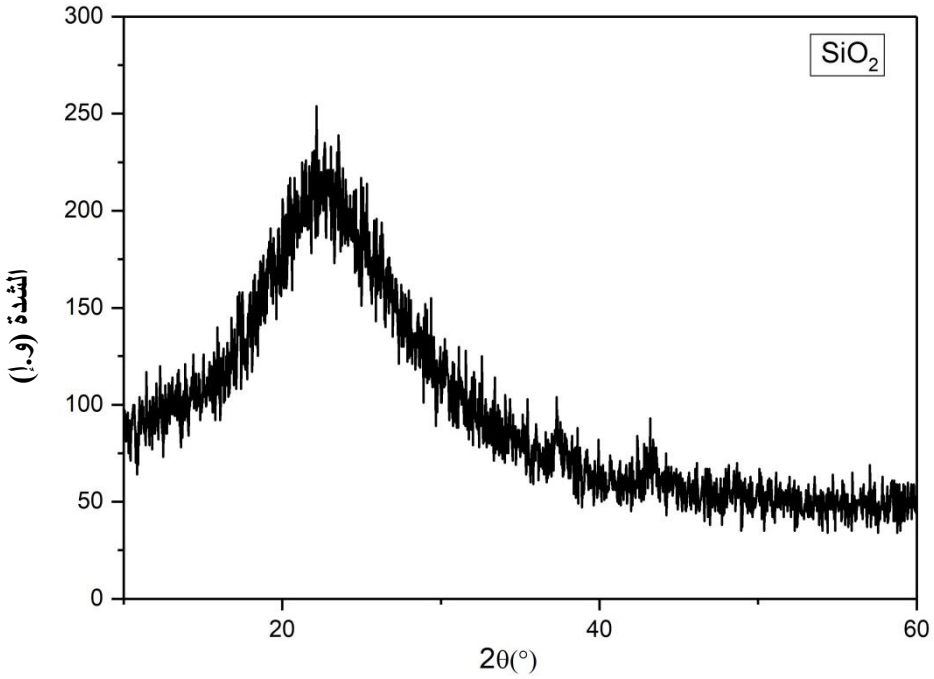



**الشكل 10.III:** صور المجهر الإلكتروني النافذ لمساحيق أكسيد الكالسيوم : (1) الكلسنة الأولى، (2) الكلسنة الثانية.

## 2.1.III. أكسيد السيليسيوم

### 1.التحليل بحيود الأشعة السينية

استعملنا خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم (غبار السيليكا) ذو الحجم الحبيبي 0.2-0.3µm في الحالة اللابلورية و بغية التحقق من نقاوة هذا المسحوق تم تحليله باستعمال حيود الأشعة السينية و النتائج المتحصل عليها مبينة في **الشكل 11.III** حيث لاحظنا ظهور خاصية الهضبة وعدم ظهور أي خط انعراج.




**الشكل 11.III:** مخطط انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم.

### 2. التحليل الكيميائي

تم تحليل غبار السيليكا بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية، حيث أظهرت النتائج أنه يتكون بشكل أساسي من أكسيد السيليسيوم مع وجود شوائب طفيفة، تفصيل النتائج موضح في **الجدول 3.III**.

**الجدول 3.III:** التحليل الكيميائي لغبار السيليكا.

| العنصر | CaO | $SiO_2$ | MgO | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $K_2O$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| الوزن (%) | 0.58 | 92.68 | 0.44 | 0.13 | 0.43 | 0.17 | 0.62 | 3.39 | 0.63 |

و **الجدول 4.III** لخص خطوات وشروط تحضير أكسيد الكالسيوم (CaO) من قشر البيض و تحضير أكسيد السيليسيوم.

**الجدول 4.III:** ملخص خطوات و شروط تحضير المواد الأولية.

| | العملية | درجة الحرارة | الزمن | الناتج |
|---|---|---|---|---|
| **تحضير أكسيد الكالسيوم** | | | | |
| غلي القشر | غلي القشر في ماء مقطر مع التحريك المستمر | – | 30دقيقة | قشر بيض نظيف |
| الكلسنة الأولى | تسخين قشر البيض | 1000°C | ساعة | تحويل $CaCO_3$ إلى CaO |
| عملية الإماهة | اماهة مسحوق اكسيد الكالسيوم | - | لحظي | هيدروكسيد الكالسيوم $(Ca(OH)_2)$ |
| الكلسنة الثانية | ازالة الرطوبة | 800°C | ساعتين | أكسيد الكالسيوم |
| **تحضير أكسيد السيليسيوم** | | | | |
| غبار السيليكا | استخدامه دون كلسنة | - | - | أكسيد السيليسيوم لابلوري |

# المحور الثاني

# تحضير و معالجة الولسطانيت حراريا

## 2.III. تحضير ومعالجة الولسطانيت حراريا

### 1.2.III. تحضير الولسطانيت

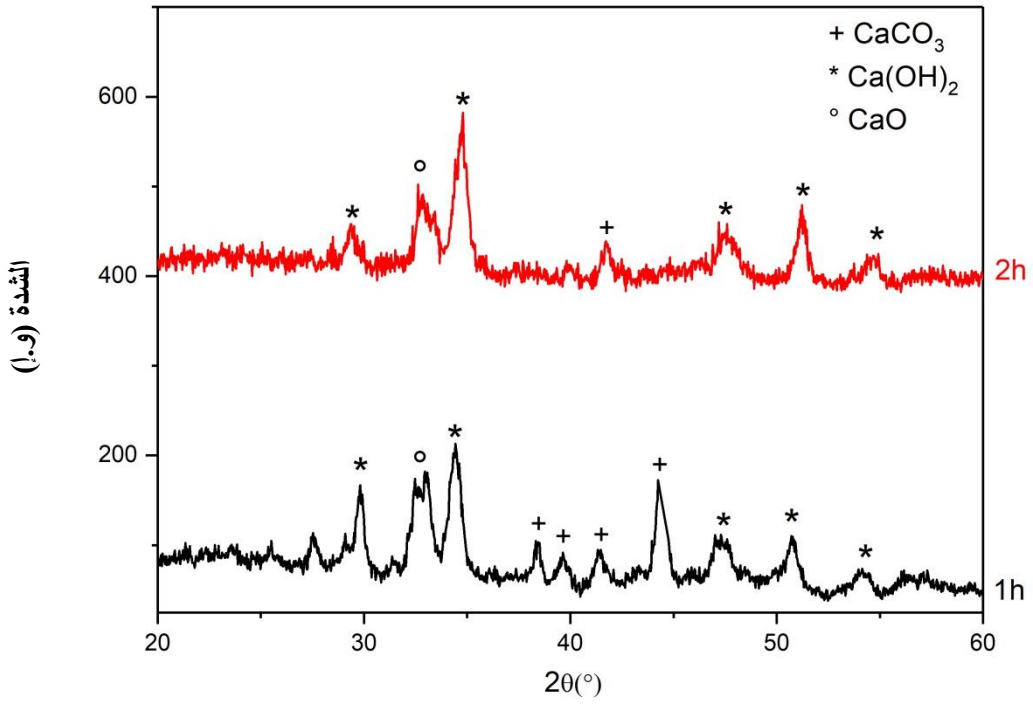
بناءا على نتائج المحور الأول أين قمنا بدراسة المواد الأولية المتمثلة في أكسيد الكالسيوم المستخلص من قشر البيض و كذا أكسيد السيليسيوم، و بهدف تحضير مركب الولسطانيت ذو الصيغة الكيميائية $CaSiO_3$ تم خلط هذه الأكاسيد مع بعضها البعض.

تم خلط 51.7% من أكسيد السيليسيوم **و** 48.3% من أكسيد الكالسيوم ( هذه النسب تحصلنا عليها بعد القيام بعملية حسابية).

## 1. دراسة تأثير زمن السحق

تم سحق المواد الأولية مع بعضها البعض يدويا باستخدام هاون لفترتين زمنيتين مختلفتين (1 و 2h)، و قد تحصلنا على طيف الأشعة السينية لناتج عملية السحق و المبين في **الشكل 12.III**.

- **عند السحق لمدة ساعة:** لاحظنا خط انعراج ذو شدة ضعيفة تابع للمادة الأولية (CaO)، بالإضافة إلى ذلك لاحظنا خطوط انعراج طور هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ و طور $CaCO_3$ و من الممكن ارجاع ظهور هذه القمم لسرعة إماهة CaO في الهواء و امتصاص ثاني أكسيد الكربون عند السحق.
- **عند السحق لمدة ساعتين:** مع زيادة زمن السحق لاحظنا تناقص قمة CaO (2θ= 32.62°)، و من خلال هذه النتائج تم اقتراح ساعتين كمدة زمنية للسحق.




**الشكل 12.III:** مقارنة مخططات انعراج الأشعة السينية بعد عملية السحق لمدة ساعة و ساعتين.

## 2. دراسة التحولات الطورية وآليات التبلور

لتحقيق ما نهدف إليه من هذا البحث و هو تحضير مركب الولسطانيت من مواد أولية بخسة كان علينا أولا تحديد درجة حرارة التبلور باستعمال جهاز التحليل الحراري، حيث استخدمنا الشروط التجريبية التالية:

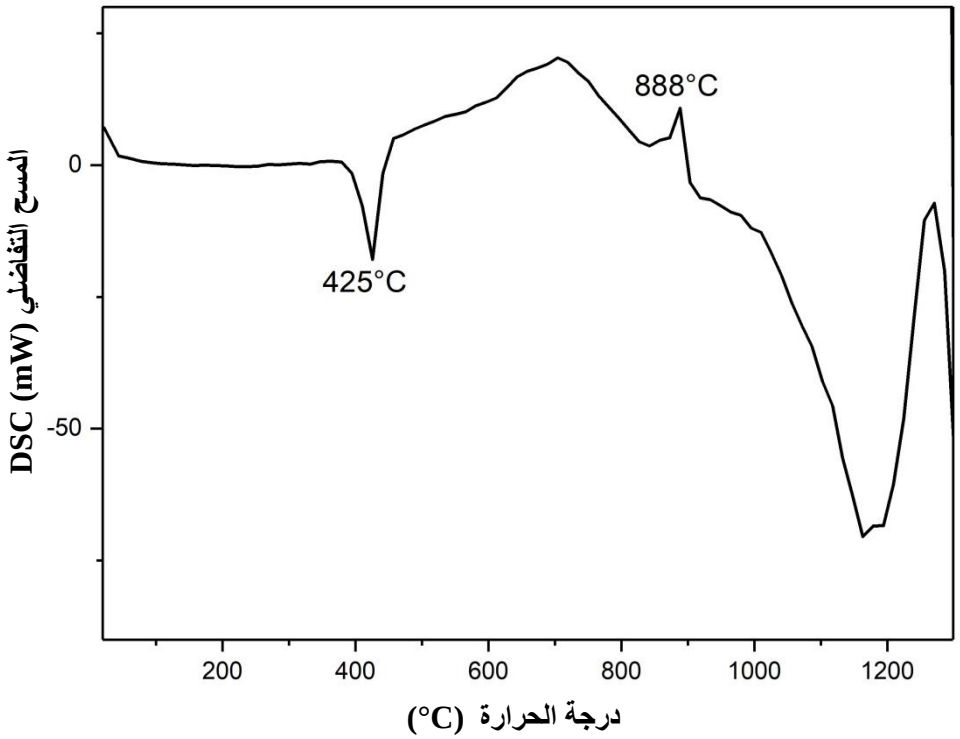
- الوزن : 0.2g.
- درجة الحرارة العظمى :1300 °C.
- سرعة التسخين: 6°/min.

من خلال نتائج التحليل DSC (**الشكل III.13**) تبين أنه أثناء المعالجة الحرارية تحدث عدة تغيرات، لاحظنا وجود ذروة ماصة للحرارة عند 425°C و يمكن ارجاع ذلك لإزالة الماء، أما الذروة الطاردة للحرارة الظاهرة عند 888°C فتشير إلى بداية تبلور طور β-ولسطانيت، و هذا وفق التفاعل التالي:

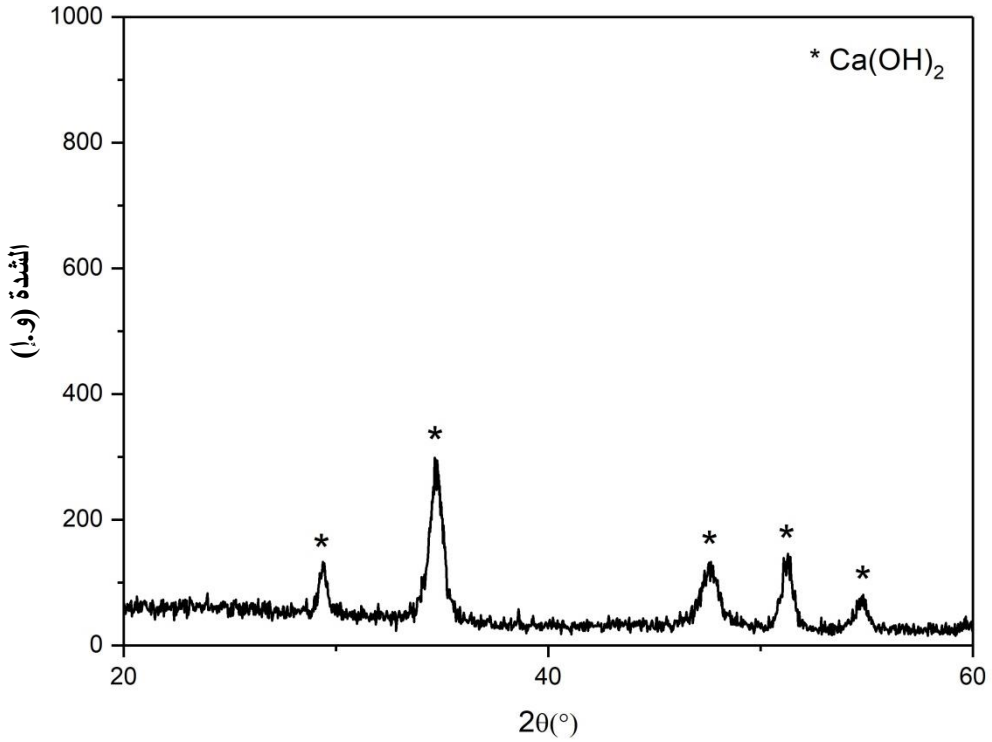
$$CaO + SiO_2 \xrightarrow{888°C} CaSiO_3 \qquad \textbf{4.III}$$

هذه النتيجة تتوافق مع ما تم الابلاغ عنه من طرف الباحث راجان و زملائه و الذي حدد درجة حرارة تبلور الولسطانيت بـ 883°C [42].

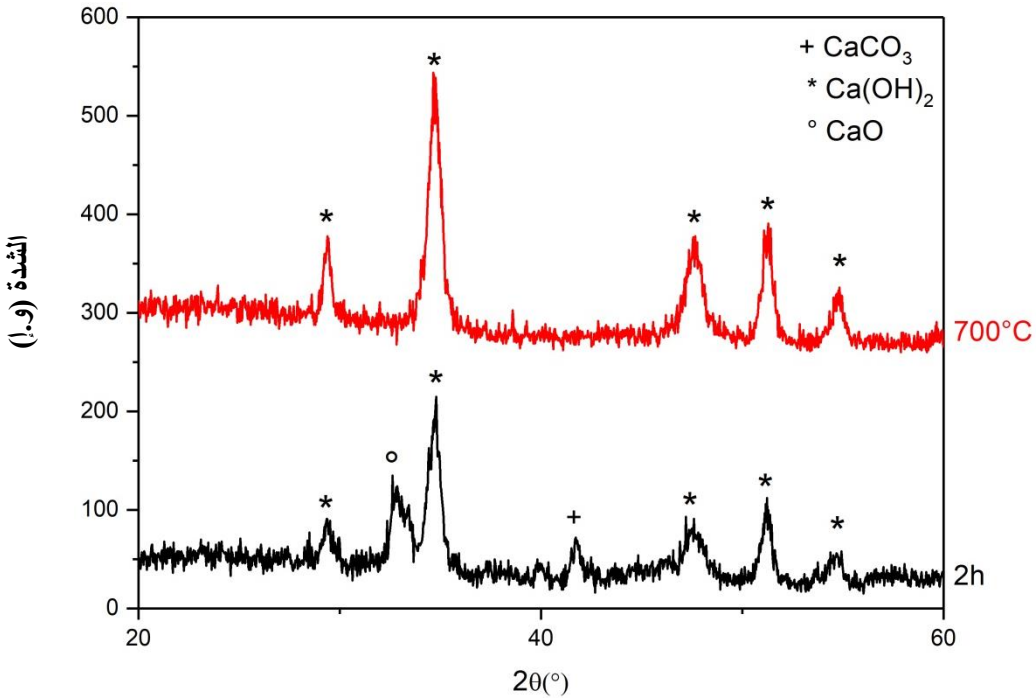
و عليه تمت معالجة المزيج حراريا عند 700°C لمدة ساعتين و نتائج تحليل الأشعة السينية مبينة في **الشكلين III.14** و **III.15** .




**الشكل III.13:** منحنى DSC لمسحوق الولسطانيت.




**الشكل 14.III:** مخطط انعراج الأشعة السينية للمزيج المعالج عند 700°C لمدة ساعتين.




**الشكل 15.III:** مقارنة مخططات انعراج الأشعة السينية للمزيج المسحوق لمدة 2h والمعالج عند 700°C لمدة ساعتين.

## 2.2.III. معالجة الولسطانيت حراريا

### 1. دراسة تأثير الإماهة

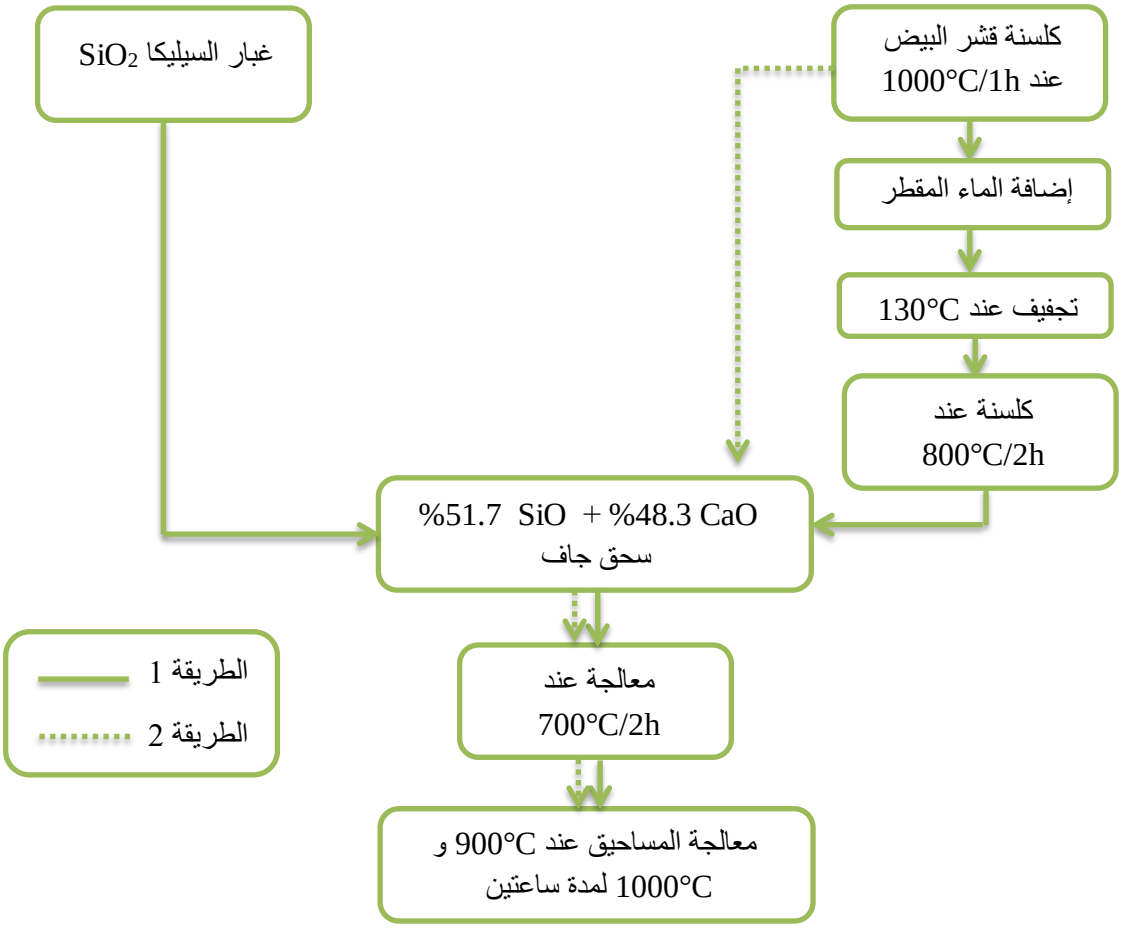
اعتمدنا في دراستنا على تغيير الشكل الحبيبي لأكسيد الكالسيوم و هذا عن طريق إماهته بغرض تحسين عملية التلبيد، و للتحقق من صحة الفرضية المقترحة قمنا بتحضير مركب الولسطانيت بطريقتين مختلفتين:

**الطريقة الأولى**

في هذه الطريقة قمنا بتحضير خليط مكون من أكسيد السيليسيوم و أكسيد الكالسيوم بنفس الخطوات المذكورة سابقا و التي يلخصها **المخطط 2.III**، من ثم تم معالجة المسحوق الناتج حراريا عند 900 و 1000°C لمدة ساعتين.

**الطريقة الثانية**

هذه الطريقة تختلف عن الطريقة الأولى من حيث تحضير أكسيد الكالسيوم، حيث قمنا بتحضير خليط مكون من أكسيد السيليسيوم و أكسيد الكالسيوم المستخلص من قشر البيض بعد معالجته حراريا عند 1000°C لمدة 1h مباشرة دون إماهة (**المخطط 2.III**)، بعد ذلك تم سحق الخليط يدويا لمدة ساعتين من ثم معالجة المسحوق حراريا (700°C/2h) و هذا عند 900 و 1000°C لمدة ساعتين.




**المخطط 2.III:** الطرق المتبعة في تحضير الولسطانيت.

كما سجلنا النتائج المتحصل عليها و المتمثلة في الكتلة الحجمية و نسبة االمعالجة الحرارية في **الجدول III.5**.

**الجدول III.5:** نتائج تأثير الإماهة على الكتلة الحجمية و نسبة المعالجة الحرارية.

| | | 900°C | 1000°C |
|---|---|---|---|
| **الطريقة الأولى** | **الكتلة الحجمية ($g/cm^3$)** | 1.65 | 2.53 |
| | **نسبة المعالجة الحرارية (%)** | 57.80 | 88.75 |
| **الطريقة الثانية** | **الكتلة الحجمية ($g/cm^3$)** | 1.50 | 2.46 |
| | **نسبة المعالجة الحرارية (%)** | 52.73 | 86.26 |

من خلال النتائج الموضحة أعلاه يمكننا ملاحظة الاختلاف الواضح في الكتلة الحجمية للعينات و نسبة معالجتها بالنسبة لكل طريقة. ففي الطريقة الأولى و مع زيادة درجة حرارة (1000°C) لاحظنا ارتفاع نسبة إلى 88.75%، بينما كانت النسبة باستخدام الطريقة الثانية 86.26% و هذا عند نفس درجة الحرارة و هي أقل مقارنة بالنتائج المسجلة في الطريقة الأولى و هذا أيضا بالنسبة للعينات المحضرة عند 900°C. و يمكن ارجاع هذا الاختلاف لتأثير الإماهة على البنية المورفولوجية لحبيبات أكسيد الكالسيوم، فكلما كان حجم الحبيبات أصغر ازداد سطح التلامس بين الحبيبات مما يؤدي إلى الزيادة في الطاقة السطحية و التي يتولد عنها قوة محركة تساهم في عملية المعالجة، و بناء على ذلك و على النتائج المبينة أعلاه (**الجدول III.5**) تم اثبات فعالية الإماهة لتحسين عملية المعالجة.

## 2. دراسة تأثير درجة الحرارة على المعالجة الحرارية و التبلور

### 1.2. تأثير درجة الحرارة على معالجة الولسطانيت حراريا

تعتبر درجة حرارة المعالجة العامل الأهم لتحضير قطعة خزفية، لذا قمنا بمعالجة المزيج السابق حراريا ابتداء من 900°C (درجة حرارة بداية تكثيف مركب الولسطانيت) لمدة ساعتين، بهدف تحقيق أعلى نسبة معالجة، كما سجلنا النتائج المتحصل عليها و المتمثلة في الكتلة الحجمية و نسبة المعالجة الحرارية و كذا نسبة الفراغات الظاهرية في **الجدول III.6**.

**الجدول III.6:** نتائج تأثير درجة الحرارة على معالجة مركب الولسطانيت.

| 1250°C | 1200°C | 1100°C | 1000°C | 900°C | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.75 ± 0.02 | 2.61 ± 0.07 | 2.59 ± 0.03 | 2.53 ± 0.03 | 1.65 ± 0.02 | **الكتلة الحجمية ($g/cm^3$)** |
| 96.18 | 91.50 | 90.55 | 88.75 | 57.80 | **نسبة المعالجة الحرارية (%)** |
| 3.82 | 8.5 | 9.54 | 13.41 | 42.2 | **نسبة الفراغات الظاهرية (%)** |

من خلال النتائج الموضحة أعلاه يمكننا ملاحظة ثلاث مراحل:

- **مرحلة تشكل الأعناق:**

وفق الدراسة النظرية تعد نسبة التكثيف أقل من 65% كدليل على بداية تشكل الأعناق[86]، و عليه نسبة التكثيف المتحصل عليها (57.8%) المسجلة عند 900°C ترجع لمرحلة تشكل الأعناق و هذا ما يتوافق مع تسجيل نسبة كبيرة من الفراغات قدرت بـ42.2%.

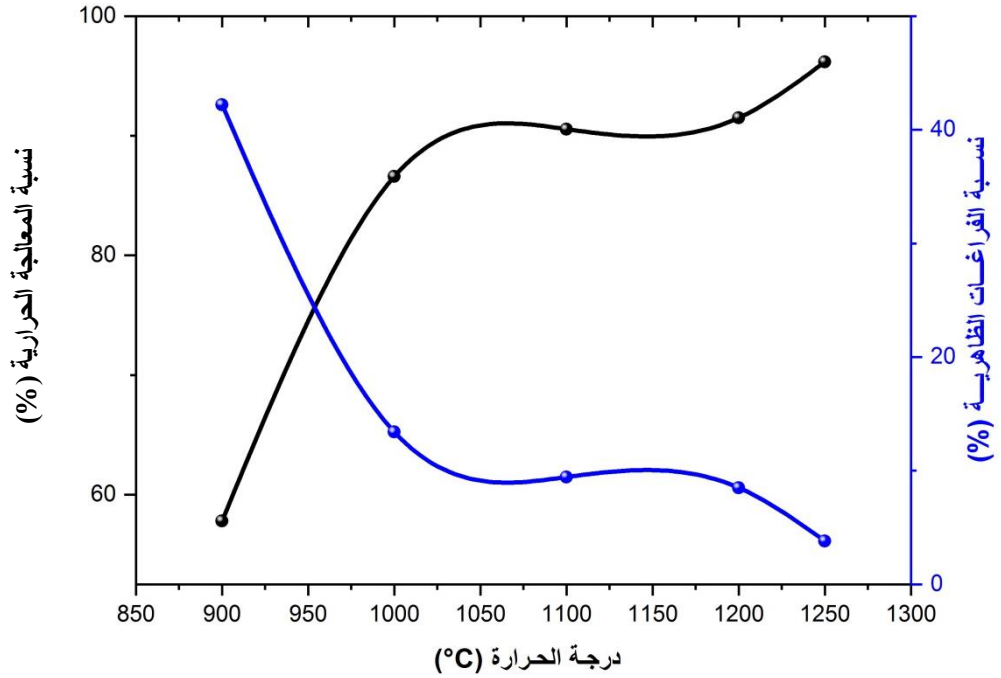
- **مرحلة التكثيف و النمو:**

مع زيادة درجة حرارة المعالجة (1000°C) لاحظنا الارتفاع الكبير في النسبة من 57.8% إلى 88.75% أي بزيادة قدرت بـ 30.95%، هذا الارتفاع السريع منطقي لكوننا في المرحلة الأولى من عملية التكثيف، و التي من المتوقع بها بداية نمو الحبيبات و تناقص نسبة الفراغات و هذا ما يمكن ملاحظته من خلال **الشكل III.16**، و يعود ذلك للاختلاف الكبير في كثافة العينة الملبدة عن الكثافة النظرية من خلال حركة الفراغات المفتوحة وانتشارها نحو السطح (البحث عن حالة استقرار) [86].

- **مرحلة تشكل الفراغات المغلقة:**

ان ما يمكن ملاحظته خلال هذه المرحلة هو تناقص سرعة التكثيف و هذا عند درجات الحرارة المرتفعة، حيث قدرنا نسبة المعالجة بـ 90.55% عند 1100°C أي بزيادة قدرت بـ 3.96% فقط ليستمر هذا التزايد ببطء مع زيادة درجة الحرارة (1200°C) بزيادة قدرت بـ 0.95%، كما سجلنا عند درجة 1250°C أعلى نسبة و التي قدرت بـ 96.18%.

بناءا على هذه النتائج من المتوقع أن بداية تشكل الفراغات المغلقة تم عند وصول نسبة التلبيد إلى ما يقارب 90% و هذا ما يتوافق مع الدراسة النظرية [86]، و هذا على حساب الفراغات المفتوحة، و بالتي تتناقص نسبة الفراغات الظاهرية مع زيادة درجة حرارة التكثيف وصولا إلى 3.82% عند 1250°C (**الشكل III.16**) أي أن بنية المادة أصبحت أكثر استقرار عند هذه الدرجة.




**الشكل 16.III:** منحنى تأثير درجة الحرارة على نسبة المعالجة الحرارية و الفراغات الظاهرية.

## 2.2. تأثير درجة الحرارة على تبلور الولسطانيت

### 1.2.2. التحليل بحيود الأشعة السينية

- **التحولات الطورية**

لتوضيح التحولات الطورية المتوقعة قمنا بتعريض مسحوق الولسطانيت المعالج عند درجات حرارة مختلفة (1000 و 1100 و 1200 و 1250°C) لمدة ساعتين للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية فتحصلنا على النتائج المبينة في **الشكل 17.III** و هذا بغية تحديد أطوار مركب الولسطانيت عند كل درجة حرارة.

- **العينة المعالجة عند 1000°C**

لاحظنا من خلال مخطط الانعراج لمسحوق الولسطانيت المعالج عند 1000°C (**الشكل 17.III**) أن جميع خطوط الانعراج الظاهرة تنتمي إلى طور واحد و هو β-ولسطانيت (β-$CaSiO_3$) و الذي يتميز بقمم عند زوايا الانعراج 30.43° و 39.50° و 41.51° وهي تتطابق مع بيانات JCPDS(0654-84)، كما لاحظنا عدم ظهور أي طور آخر مما يشير إلى تبلور β-ولسطانيت.

- **العينة المعالجة عند 1100°C**

ما يميز هذه العينة الملبدة (1100°C)عن سابقتها هو تزايد شدة خطوط انعراج طور β-ولسطانيت مما يشير إلى استمرار تبلور هذا الطور.

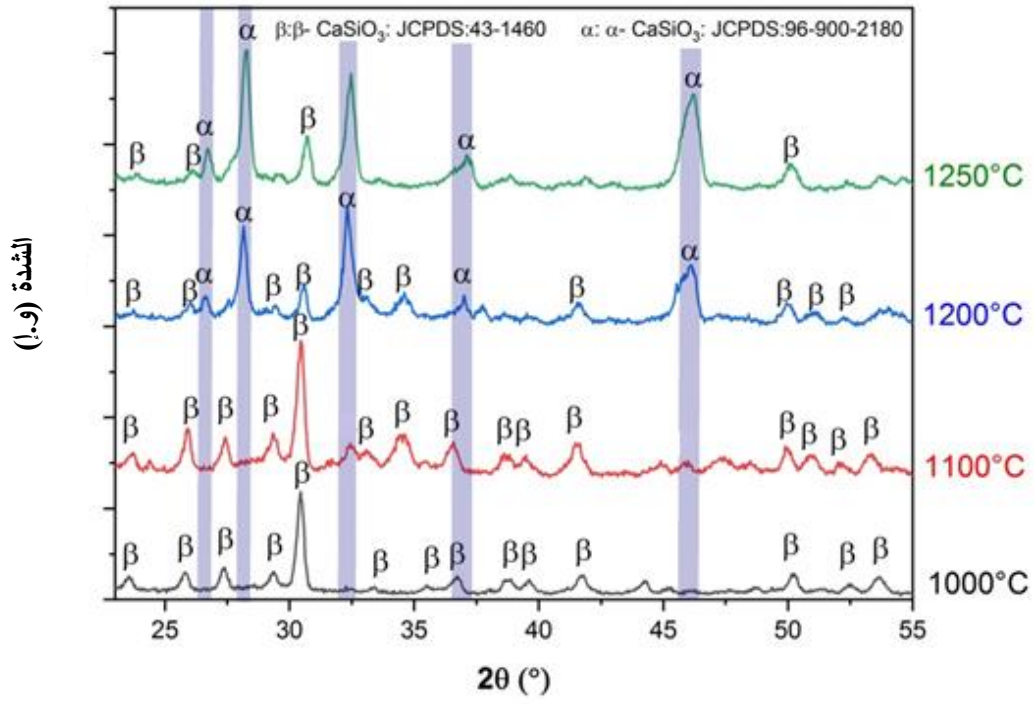
- **العينة المعالجة عند 1200°C**

مع رفع درجة حرارة المعالجة (1200°C) اختلفت البنية البلورية اختلافا واضحا مقارنة بالعينات السابقة، أين لاحظنا تناقص شدة خطوط الانعراج الخاصة بالطور β-ولسطانيت و يظهر هذا التناقص جليا عند 30.43° و 29.38° و 25.89° و 23.75°، مما يشير إلى أن β-ولسطانيت أكثر استقرارا عند درجات حرارة أقل من 1200°C. بالإضافة لذلك لاحظنا ظهور قمم جديدة عالية الشدة عند الزاويا 26.62° و 28.17° و 37.02° و46.09° و 32.48° و الخاصة بالطور α-ولسطانيت وهي تتطابق مع بطاقة بياناتJCPDS (96-900-2180)، مما يشير إلى أن الولسطانيت عند هذه الدرجة يتحول طوريا من β-ولسطانيت إلى α-ولسطانيت و بالتالي يتحول جزئيا.

- **العينة المعالجة عند 1250°C**

بالنسبة للعينة المعالجة عند 1250°C لاحظنا اختفاء طور β-ولسطانيت تقريبا مع استمرار تزايد شدة خطوط انعراج طور α-ولسطانيت كإشارة على زيادة تبلور هذا الطور مع زيادة درجة الحرارة بمقدار 50°C.

من خلال النتائج السابقة يبدو واضحا أن لدرجة حرارة المعالجة تأثير كبير على التبلور و البنية البلورية و هذا لتباين نتائج تحليل الأشعة السينية للمساحيق (**الشكل III.17**)، مما يثبت مدى ارتباط تغير أطوار الولسطانيت بدرجة الحرارة.




**الشكل III.17:** مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق الولسطانيت المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

- **الحجم البلوري و درجة التبلور**

يبين **الجدول 7.III** تأثير درجة حرارة المعالجة على الأحجام البلورية و درجة التبلور للطورين β-ولسطانيت و α-ولسطانيت، فكشفت النتائج أن درجة حرارة التلبيد تؤدي إلى تغييرات في الحجم البلوري و درجة التبلور. كما أكدت هذه النتائج أن التلبيد يلعب دورا مهما في التأثير على درجة تبلور الولسطانيت و التي تتراوح بين 73 و 84%، بالإضافة إلى ذلك، بينت هذه النتائج أن المساحيق الناتجة في حدود 25 و 47nm، و تتفق هذه الملاحظات مع الدراسات السابقة[87،41]. فيتزايد الحجم البلوري عند 1100°C و هذا مقارنة بالمسحوق المعالج عند 1000°C، مما يشير إلى نمو β-ولسطانيت، و مع زيادة درجة الحرارة وصولا إلى 1250°C يتحول β-ولسطانيت إلى α-ولسطانيت، و ينمو الحجم البلوري لـ $\alpha$-$CaSiO_3$ من 35.09 إلى 46.80nm مع انخفاض الحجم البلوري لـ $\beta$-$CaSiO_3$ ومن المرجح أن الزيادة في الحجم البلوري ترجع إلى تكوين بنية $\alpha$-$CaSiO_3$ [88].

**الجدول 7.III:** نتائج تأثير درجة حرارة المعالجة على الحجم البلوري و درجة التبلور للولسطانيت.

| درجة الحرارة T (°C) | الحجم البلوري D (nm) | | درجة التبلور $X_c$ (%) |
|---|---|---|---|
| | β-ولسطانيت | α-ولسطانيت | |
| **1000** | 25.08 | / | 73.84 |
| **1100** | 25.13 | / | 78.18 |
| **1200** | 22.90 | 35.09 | 82.14 |
| **1250** | 21.15 | 46.80 | 84.67 |

## 2.2.2. التحليل بالأشعة تحت الحمراء

من أجل توضيح هذه التحولات الطورية أكثر قمنا بتعريض مسحوق الولسطانيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة (1000 و 1100 و 1200 و 1250°C) لمدة ساعتين للتحليل باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيث تم مسح مجال ترددات ($450\text{-}4000cm^{-1}$) فتحصلنا على النتائج المبينة في **الشكل 18.III**.

- **العينة المعالجة عند 1000°C**

لاحظنا من خلال **الشكل 18.III و الجدول 8.III** خطوط الامتصاص للروابط Si-O-Si و O-Si-O بين 465 و$476cm^{-1}$ [46،90،89]، أما النطاقات امتصاص المسجلة عند 645 و 681 و 1010 و$1069cm^{-1}$ فتخص الرابطة Si-O-Si [46]، كما ظهرت في هذه العينة خطوط الامتصاص المميزة للماء ($OH^-$) و هي المسؤولة عن محتوى الرطوبة الموجودة في العينة و لاحظنا كذلك بقاء خطوط الامتصاص المميزة للكربونات ($CO_3^{2-}$) كأثر للمادة الأولية عند $3710cm^{-1}$ و $1409cm^{-1}$ [91] بينما وجد نمط اهتزاز للرابطة Si-O-Ca في حدود $945cm^{-1}$ و الذي يعتبر مؤشر على تشكل طور

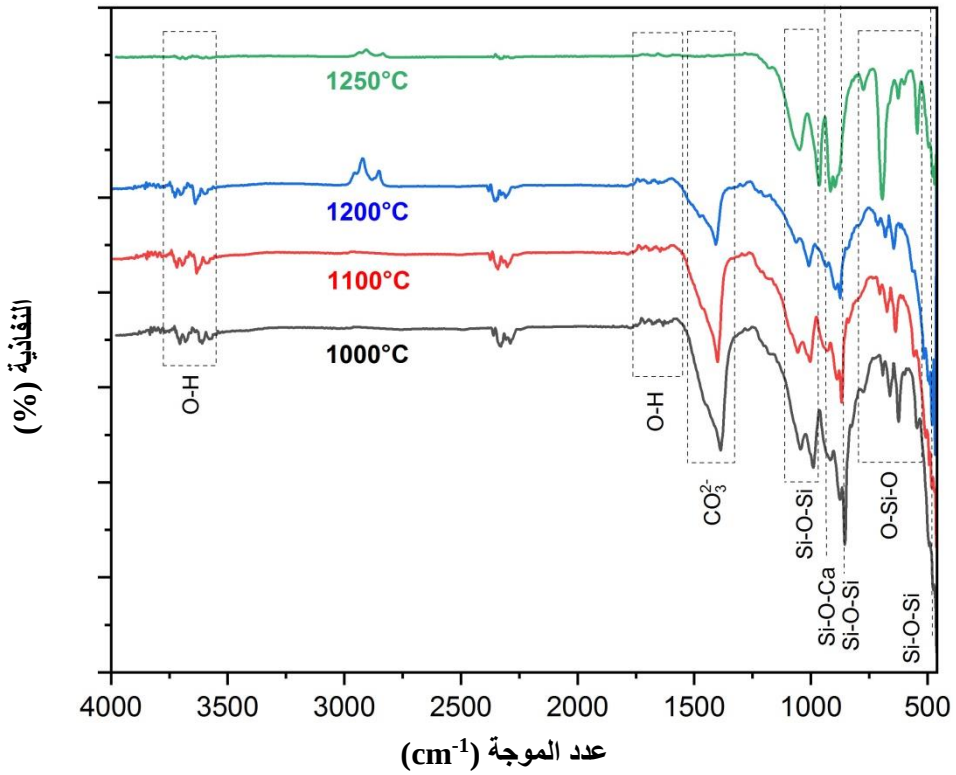
الولسطانيت [48]، و من الجدير بالذكر أن هذه النتائج المتحصل عليها تتوافق مع نتائج عينات الولسطانيت الطبيعي [92].

- **العينات المعالجة عند 1100°C و 1200°C**

ما يميز هاتين العينتين عن سابقتهما هو تناقص شدة خطوط الامتصاص المميزة للروابط و هذا عند رفع درجة حرارة التلبيد كما هو موضح في **الشكل 18.III** و الذي من الممكن أن يرجع إلى بداية تحول طور β-ولسطانيت إلى طور α-ولسطانيت، و هذا ما يتوافق مع النتائج السابقة لتحليل الأشعة السينية XRD(**الشكل 18.III**).

- **العينة المعالجة عند 1250°C**

بالنسبة للعينة المعالجة عند 1250°C الخاصة بالطور α-ولسطانيت لاحظنا ظهور تردد الرابطة Si-O-Si عند 645 و 985 و $1069cm^{-1}$، في حين سجلنا ظهور خطوط امتصاص جديدة للرابطة O-Si-O عند 714 و 798 و كذا $565cm^{-1}$[92]، بينما لاحظنا اختفاء أطياف امتصاص الروابط المميزة للكربونات و كذا الماء.




**الشكل 18.III:** مخططات الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمسحوق الولسطانيت المعالج عند درجات حرارة مختلفة لمدة ساعتين.

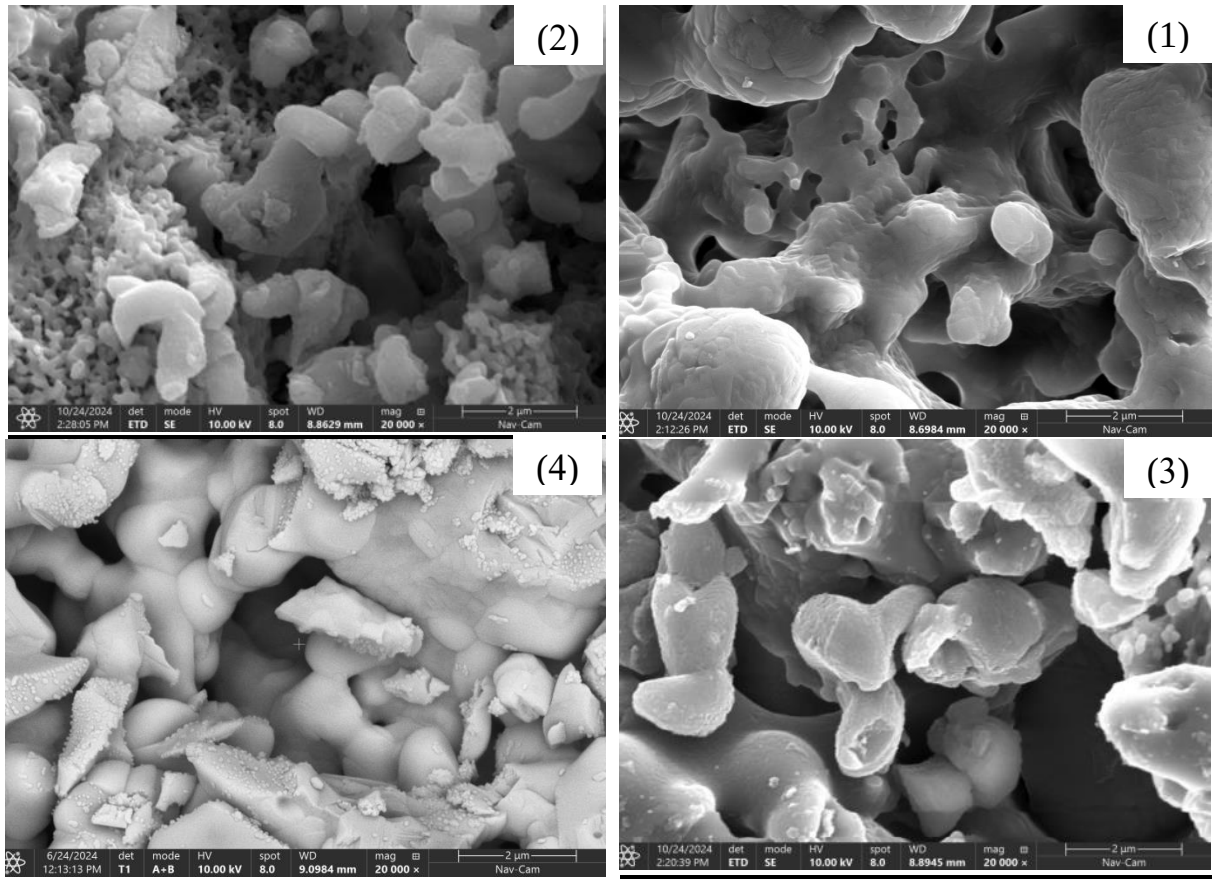
**الجدول III.8:** مواضع نطاقات امتصاصFTIR للولسطانيت.

| الطور | مواضع نطاقات امتصاص FTIR ($cm^{-1}$) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| β-$CaSiO_3$ | 470 | 463 | 645 | 681 | 945 | 1010 | | 1069 | 1410 | 1633 | 3710 |
| α-$CaSiO_3$ | 479 | 565 | 645 | 714 | 985 | 936 | 798 | 1077 | - | - | - |

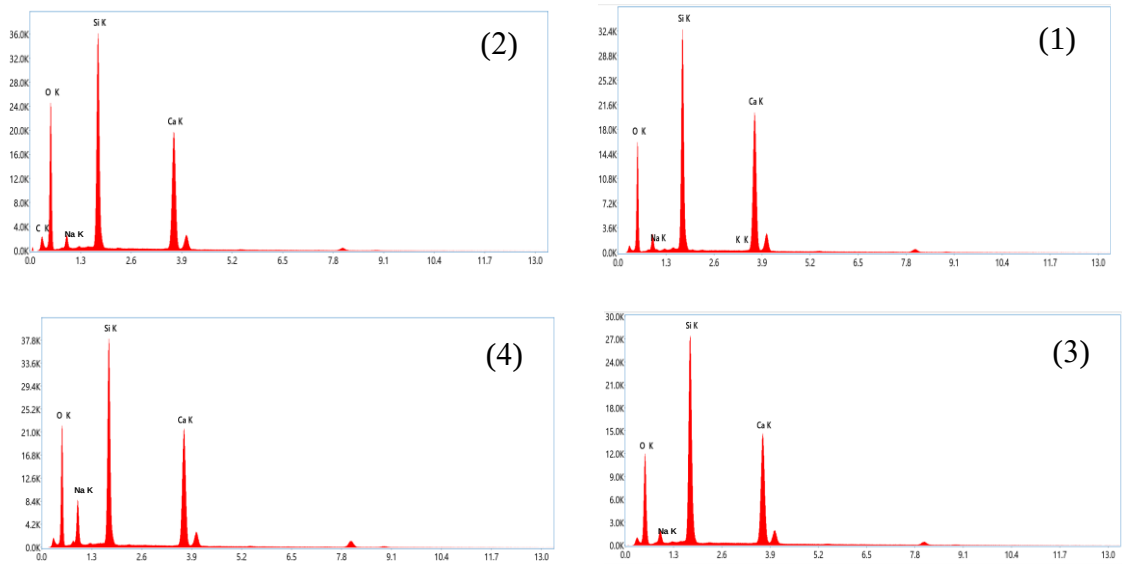
## 3.2.2. التحليل باستخدام المجهر الالكتروني الماسح

يوضح **الشكل III.19** تغيرات البنية المجهرية التي تصاحب التحولات الطورية لمساحيق الولسطانيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة. فتظهر صور المجهر الإلكتروني الماسح أن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى تحسين تكثيف المادة مما يقلل نسبة الفراغات و زيادة الحجم الحبيبي تدريجيا. فعند درجات الحرارة المرتفعة (1250°C) تندمج الحبيبات مع بعضها البعض مشكلة بنية ذات سطح متراص و ذو خصائص ميكانيكية جيدة.

أما التحليل الكمي باستخدام EDX الموضح في **الشكل III.20**، فيظهر أن الولسطانيت المتشكل يتكون بشكل أساسي من عنصر الكالسيوم (Ca) و السيليكون (Si) و الأكسجين (O). كما أن الذروة الملحوظة لعنصر الصوديوم (Na) من الممكن أن تشير إلى احتمالية التحكم في معدل تحلل الولسطانيت المحضر، و تعزيز قدرته على تكوين الأباتيت في SBF [71].




**الشكل III.19:** صور المجهر الالكتروني الماسح لمسحوق الولسطانيت المعالج عند:(1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C لمدة ساعتين.




**الشكل 20.III:** تحليل EDX لمسحوق الولسطانيت المعالج عند:(1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C لمدة ساعتين.

# المحور الثالث

# دراسة تأثير التبلور على تشكل الأباتيت

## 3.III. دراسة تأثير التبلور على تشكل الأباتيت

إن الهدف الأساسي من هذه الدراسة هو تحضير مادة خزفية حيوية ذات انسجام بيولوجي جيد بهدف تقييم امكانية استخدامها في التطبيقات الطبية، و من هذا المنطلق وجب علينا التحقق من أن المادة الخزفية المحضرة لها امكانية تشكيل الأباتيت على سطحها عن طريق غمسها في سائل الجسم المقلد، و هي تعد من الدراسات الأساسية لإبراز الخصائص الحيوية.

و بناء على النتائج التي تحصلنا عليها في المحور الثاني أين قمنا بتحضير مساحيق الولسطانيت عند درجات حرارة مختلفة (1000 و 1100 و 1200 و 1250°C) لمدة ساعتين، قمنا بمجانسة هذه المساحيق الملبدة من 100 إلى 200µm، و من ثم غمسها في سائل الفيزيولوجي المحاكى لفترات زمنية تصل إلى 20 يوم و في كميات محددة من SBF تقدر بحوالي 33.33mg لكل 50ml و هذا باتباع الدراسة المرجعية التي تقدر النسبة بين المحلول و المسحوق بـ 1.5ml/mg[93]، و بعد إزالة المساحيق من SBF تم تجفيفها عند درجة حرارة الغرفة و من ثم تحليلها من أجل دراسة تأثير التبلور على تشكل الأباتيت بدلالة زمن الغمس.

### 1. دراسة تغير درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى

إن آلية تنوي و تطور طبقة الأباتيت على سطح المادة النشطة بيولوجيا مرتبط بقيم تغير درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى[94]، و بهدف ابراز التغيرات التي تطرأ على العينات و تتبع هذه المراحل و معرفة مدى تأثير درجة حرارة المعالجة عليها، قمنا بدراسة تغير درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى بعد غمس المساحيق لفترات زمنية مختلفة (4ساعات و1 و 3 و 7 و 15 و 20 يوم)، وقد تحصلنا على النتائج المبينة في **الجدول III.9**.

**الجدول III.9:** نتائج قياس درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF لمسحوق عينات الولسطانيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

| زمن الغمس (يوم) | | 0 | 1/6 | 1 | 3 | 7 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| درجة الحموضة pH | 1000°C | 7.4 | 7.60 | 7.78 | 7.8 | 7.67 | 7.62 | 7.62 |
| | 1100°C | 7.4 | 7.43 | 8.07 | 8.05 | 8.01 | 7.96 | 7.96 |
| | 1200°C | 7.4 | 8.08 | 8.04 | 8.15 | 8.06 | 7.99 | 7.99 |
| | 1250°C | 7.4 | 7.29 | 7.44 | 7.63 | 7.58 | 7.55 | 7.55 |

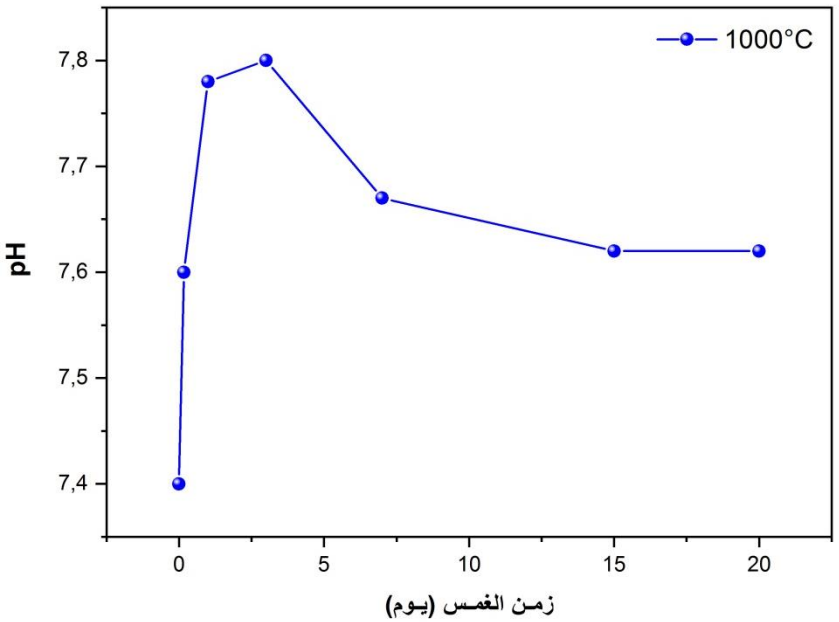
من خلال النتائج المبينة في الجدول أعلاه و **الأشكال III.21 و III.22 و III.23 وكذا III.24** يمكننا أن نلاحظ بوضوح تباين تغير درجة حموضة سائل الفيزيولوجي المحاكى مع زمن الغمس لعينات الولسطانيت المعالجة عند درجات حرارة مختلفة، كما تم تحديد درجة الحموضة له قبل الغمس بـ 4.7 و هي تساوي تقريبا حموضة بلازما الدم البشري [63].

- **نتائج العينة المعالجة عند 1000°C**
  - **أولا : مرحلة الانحلال (0 – 3 أيام)**

لاحظنا خلال هذه المرحلة من التفاعل تزايد درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى بشكل مباشر من **7.4** إلى **7.78** و هذا خلال **24 ساعة** الأولى من التفاعل، ليستمر التزايد إلى أن تصل درجة الحموضة إلى أعلى قيمة لها **(7.8)** و هذا عند الغمس لمدة 3 أيام.

  - **ثانيا : مرحلة الترسيب و النمو (3 – 20 يوم)**

بالنسبة لهذا المجال تمت ملاحظة انخفاض درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى و هذا ابتداء من **3 أيام** إلى غاية **15 يوم** من الغمس أين بلغت **7.62**، لتستقر حتى نهاية المجال.




**الشكل III.21:** تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1000°C.

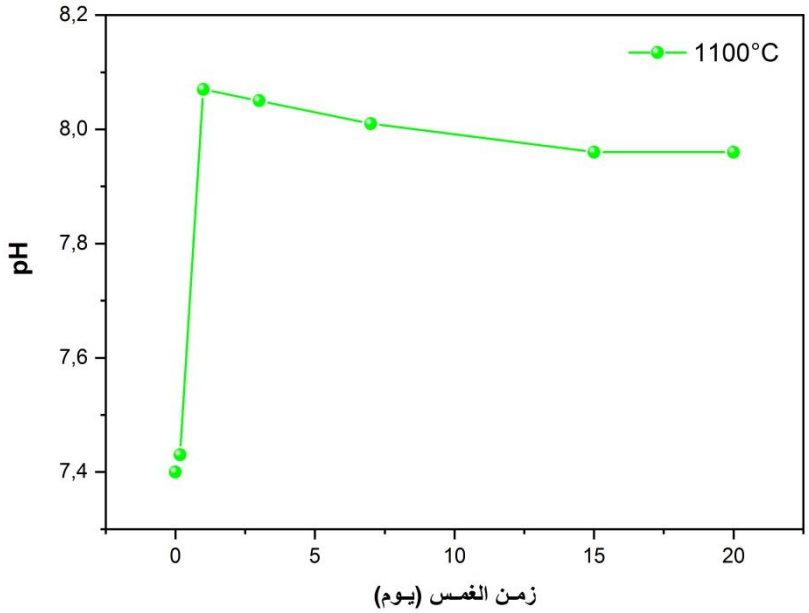
- **نتائج العينة المعالجة عند 1100°C**
  - **أولا : مرحلة الانحلال (0 – يوم)**

ان ما يلاحظ في هذه المرحلة الأولى من الغمس بالنسبة لهذه العينة هو تزايد درجة حموضة المحلول من **7.4** إلى أعلى قيمة لها **8.07** و هذا عند الغمس لمدة **24 ساعة**.

  - **ثانيا : مرحلة التوازن (1 – 20 يوم)**

في المرحلة التي امتدت من **اليوم الأول** إلى غاية **اليوم السابع** لاحظنا انخفاضا طفيفا في قيم درجة حموضة سائل الفيزيولوجي المحاكى و هذا من **8.07** إلى **8.01** مما يشير إلى احتمالية وجود توازن

خلال هذه الفترة من الغمس، ليستمر الانخفاض بعد ذلك لدرجة الحموضة إلى **7.96** بالنسبة للعينات المغمورة لمدة **15 يوم**، من ثم تثبت هذه القيمة حتى نهاية المجال.




**الشكل III.22:** تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1100°C.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1200°C**
  - **أولا : مرحلة الانحلال (0– 1/6 يوم)**

امتدت المرحلة الأولى بالنسبة لهذه العينة لحوالي **4 ساعات**، حيث لاحظنا الارتفاع المعتبر لدرجة الحموضة أين قدرت بـ **8.08**.

  - **ثانيا : مرحلة التوازن (انحلال + ترسيب) (1/6 – 20 يوم)**

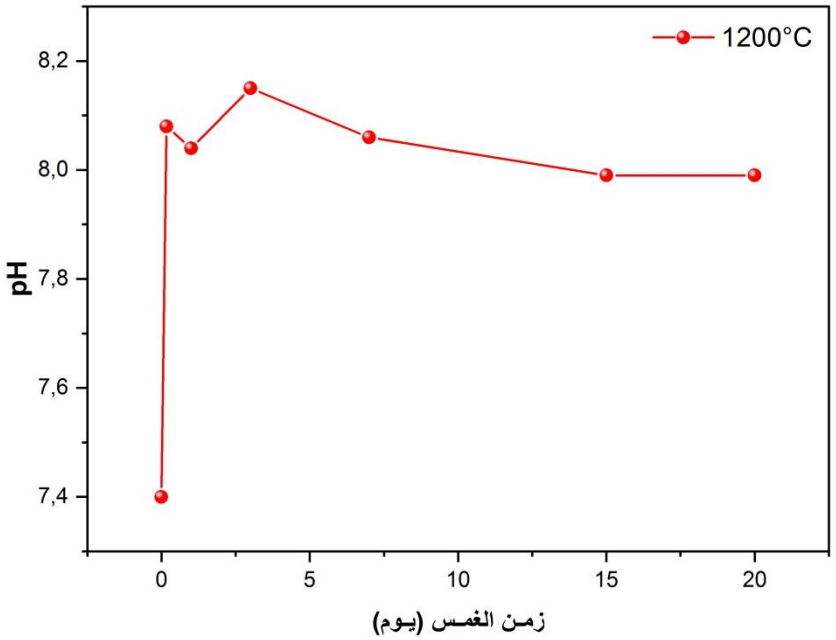
في هذا المجال لاحظنا أولا انخفاضا طفيفا عند الغمس لمدة يوم (حوالي **8.04**)، من ثم لاحظنا تزايد درجة الحموضة وصولا إلى **8.15** عند الغمس لمدة **3 أيام** وهي أعلى قيمة مسجلة خلال هذه الدراسة. و عند **7 أيام** من الغمس لاحظنا تناقص قيمة درجة الحموضة من **8.15** إلى **8.06**، ليستمر هذا التناقص وصولا إلى **7.99** عند الغمس لمدة **15 يوم**. تستقر درجة الحموضة بعد ذلك لمحلول SBF حتى نهاية هذا المجال و هذا عند **7.99**.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1250°C**
  - **أولا : مرحلة التوازن (انحلال+ترسيب):(0 – 7 أيام)**

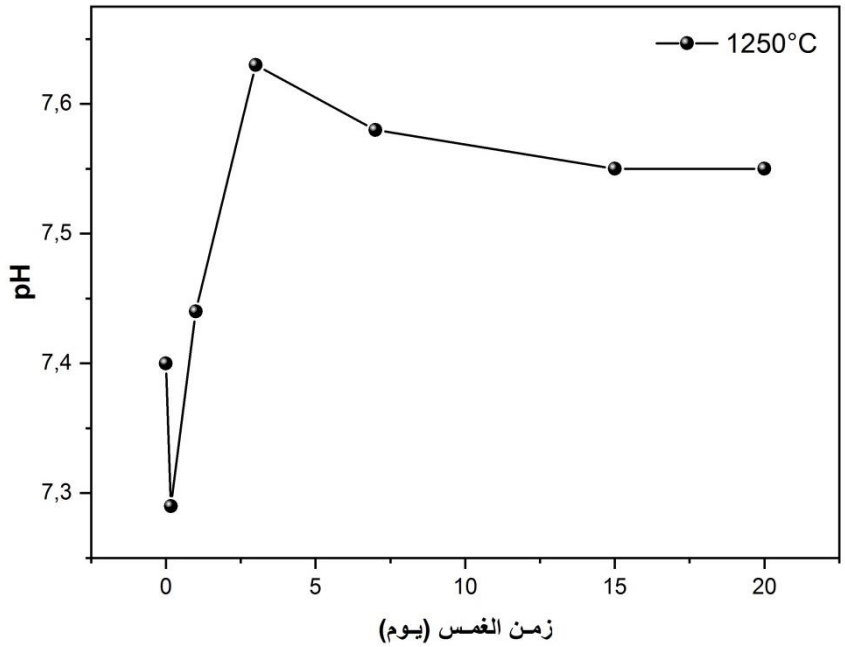
في البداية يمكننا ملاحظة التناقص المباشر لقيمة درجة الحموضة أين قدرت بـ **7.29** عند الغمس لمدة **4 ساعات** (عكس العينات الأخرى)، و بعد أربع ساعات من الغمس لاحظنا تزايد درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى في هذه المرحلة وصولا إلى **7.44** عند الغمس لمدة **يوم**، ليستمر هذا التزايد إلى حدود **7.63** و هذا عند الغمس لمدة **3أيام**. من ثم لاحظنا عودة التناقص لدرجة الحموضة إلى **7.58** و هذا عند الغمس لمدة **7 أيام**.

- **ثانيا : مرحلة الترسيب و النمو (7– 20 يوم)**

في هذه المرحلة (الأخيرة) من الغمس لاحظنا التباطؤ في الانخفاض التدريجي لدرجة الحموضة إلى غاية **7.55** و هذا عند الغمس لمدة **15 يوم** من ثم تثبت درجة الحموضة خلال الزمن المتبقي من الغمس.




**الشكل 23.III:** تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1200°C.

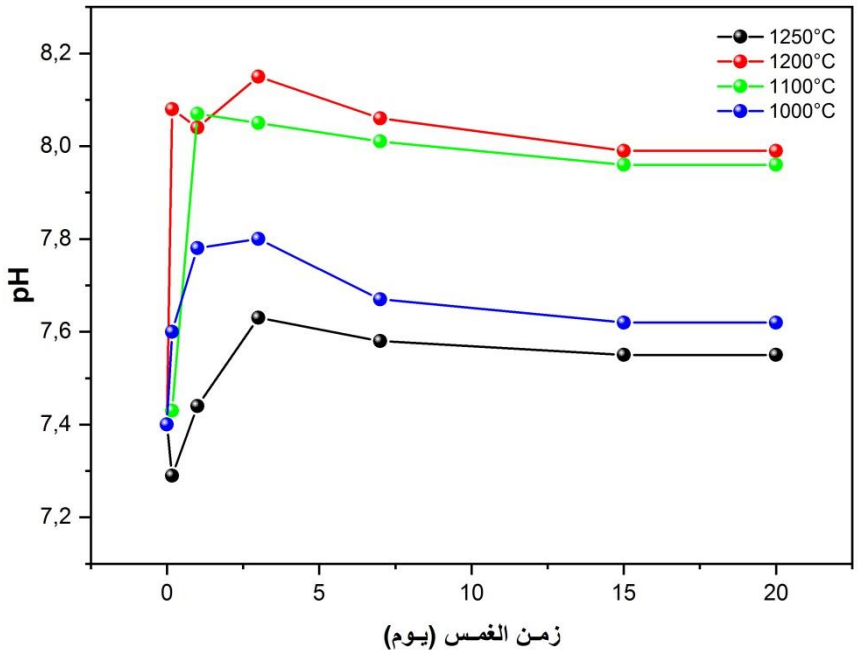



**الشكل 24.III:** تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1250°C.

- **تحليل و مناقشة تغير درجة حموضة سائل الفيزيولوجي المحاكى**

من خلال ملاحظتنا للنتائج السابقة يبدو واضحا أن كل العينات تتفاعل مع سائل الفيزيولوجي المحاكى SBF و أن درجات حرارة المعالجة المختلفة لمساحيق الولسطانيت لها تأثير كبير على الاستجابة البيولوجية و هذا لتباين نتائج السلوك البيولوجي للمساحيق بعد غمسها (**الشكل25.III**)، مما يوحي بمدى ارتباط الخصائص البيولوجية بالبنية البلورية.

- ففي المرحلة الأولى من الغمس ترتفع قيم درجة الحموضة لسائل الفيزيولوجي المحاكى بالنسبة للمساحيق المعالجة عند درجات الحرارة الأولى (1000 و 1100 و 1200°C)، ويشير هذا الارتفاع إلى تناقص أيونات $H_3O^+$ في سائل الفيزيولوجي المحاكى و من المرجح أن ذلك يرجع لتبادل أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ من شبكة الولسطانيت مع شوارد هيدرونيوم $H_3O^+$ لسائل الفيزيولوجي المحاكى المحيط و تسمى هذه المرحلة بمرحلة الانحلال.
- أظهرت النتائج أن قيم pH لعينة 1100°C أعلى من تلك المسجلة في العينة 1000°C مما يدل على أن معدل استبدال الأيونات لها عالي و بالتالي يفترض تكوين مزيد من طور الأباتيت على سطح هذه العينة المعالجة عند 1100°C. ومع زيادة درجة حرارة المعالجة (1200°C) ظهر طور α-ولسطانيت بأعلى شدة من β-ولسطانيت و هذا ما يفسر ارتفاع قيم pH في هذه الحالة مقارنة بالعينات الأخرى.
- و من المتوقع أن يشير التناقص لدرجة الحموضة محلول SBF بالنسبة للمسحوق المعالجة عند 1250°C في المرحلة الأولى من الغمس إلى التنوي المباشر للطور الجديد و هذا في المواضع غير المستمرة داخل الطور الأصلي.
- أما بالنسبة للفترة الثانية لجميع العينات (مرحلة الترسيب) فتتميز بتناقص قيم درجة الحموضة pH و من المرجح أن يرجع هذا التناقص لبداية تشكل طبقة الأباتيت التي من الممكن أن تنمو آنيا باستهلاك أيونات $OH^-$.
- أما في المجال الأخير لاحظنا أن درجة حموضة لمحلول SBF تستقر في الأيام الأخيرة للغمس في جميع العينات المدروسة، الأمر الذي يمكن أن يرجع لتباطؤ عملية تشكيل الأباتيت.
- و من المعروف أن مركب الولسطانيت ذو معدل انحلال مرتفع مما يؤدي إلى ارتفاع حموضة المحلول لتصل إلى 8.8 في بعض الدراسات [9]، و هذه القيمة المرتفعة يمكن أن تضر الخلايا [95،96]، لهذا ركز بعض الباحثين (تشينغتي و زملائه) [9] على خفض معدل الذوبان و بالتالي خفض حموضة المحلول لتصل قيمتها المعدلة إلى 8.3[9] ، و بالمقارنة مع النتائج المتحصل عليها خلال هذه الدراسة و هي 8.15 فإن المادة المحضرة مناسبة لزراعة الخلايا العظمية خارج الجسم.




**الشكل 25.III:** مقارنة تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

## 2. دراسة تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ في سائل الفيزيولوجي المحاكى

بالإضافة إلى تتبع درجة الحموضة قمنا بقياس تركيز أيونات الكالسيوم ($Ca^{2+}$) في سائل الفيزيولوجي المحاكى و هذا خلال فترات زمنية متباينة من الغمس (4ساعات و1 و 3 و 7 و 15 و 20 يوم) للمساحيق المعالجة عند درجات حرارة مختلفة، وقد تحصلنا على النتائج المبينة في **الجدول 10.III**.

**الجدول 10.III:** نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بدلالة زمن الغمس فيSBF للعينات المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

| زمن الغمس (يوم) | | 0 | 1/6 | 1 | 3 | 7 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| تركيز | 1000°C | 2.5 | 2.6 | 2.9 | 3.1 | 2.7 | 2.6 | 2.7 |
| أيونات | 1100°C | 2.5 | 2.7 | 3.1 | 2 | 2.7 | 2.7 | 2.7 |
| الكالسيوم | 1200°C | 2.5 | 2.3 | 2.9 | 3 | 3.2 | 3.2 | 3 |
| (mmol/l) | 1250°C | 2.5 | 2.4 | 3.3 | 3.5 | 3.5 | 2.6 | 2.6 |

يمكننا أن نلاحظ بوضوح من خلال النتائج المبينة في الجدول أعلاه و **الأشكال 26.III و 27.III و 28.III وكذا 29.III** تباين رد فعل مساحيق الولسطانيت الملبدة في محلول SBF، الذي تم تحديد تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ له قبل الغمس بـ **2.5mmol/l** و هو يعادل تقريبا ما يتواجد في بلازما الدم البشري [97].

- **نتائج العينة المعالجة عند 1000°C**
  - **أولا : مرحلة الانحلال (0 – 3 أيام)**

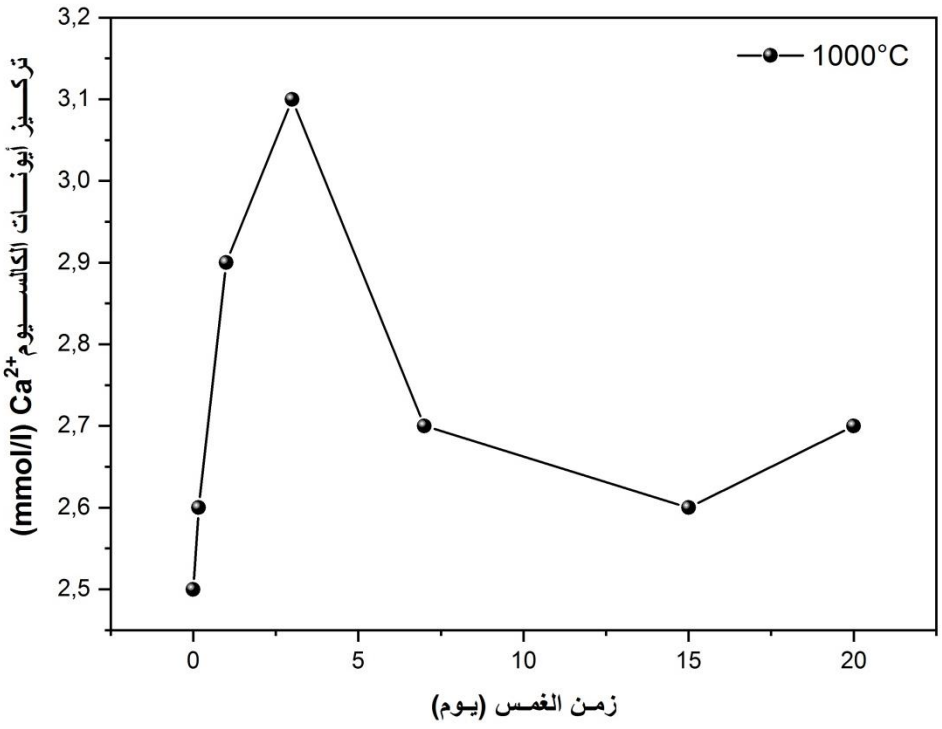
نلاحظ خلال هذه المرحلة من التفاعل تزايد تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بشكل مباشر من **2.5** إلى **2.9mmol/l** و هذا خلال **24 ساعة** الأولى من التفاعل، ليستمر التزايد إلى أن يصل إلى أعلى قيمة له **(3.1 mmol/l)** عند الغمس لمدة 3 أيام.

  - **ثانيا : مرحلة الترسيب و النمو (3 – 15 يوم)**

بالنسبة لهذا المجال تمت ملاحظة انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ و هذا ابتداء من **3 أيام** إلى غاية **15 يوم** من الغمس أين بلغ **2.6 mmol/l**، و من الجدير بالذكر أن النتائج المتحصل عليها في هذه المرحلة (بالنسبة للعينة المعالجة عند 1000°C) تتوافق عموما مع النتائج السابقة لدرجة الحموضة لمحلول SBF.

  - **ثالثا : نهاية التفاعل (15 – 20 يوم)**

في نهاية التفاعل لاحظنا الثبات النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ و الكلي لدرجة الحموضة خلال هذا المجال.




**الشكل III.26:** تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1000°C.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1100°C**
  - **أولا: مرحلة الانحلال (0 – يوم)**

ان ما يلاحظ في المرحلة الأولى من الغمس بالنسبة لهذه العينة هو ارتفاع تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ من **2.5** إلى أعلى قيمة لها **3.1mmol/l** و هذا بعد الغمس لمدة **24 ساعة**.

  - **ثانيا : مرحلة التوازن (انحلال+ترسيب) (1 – 7أيام)**

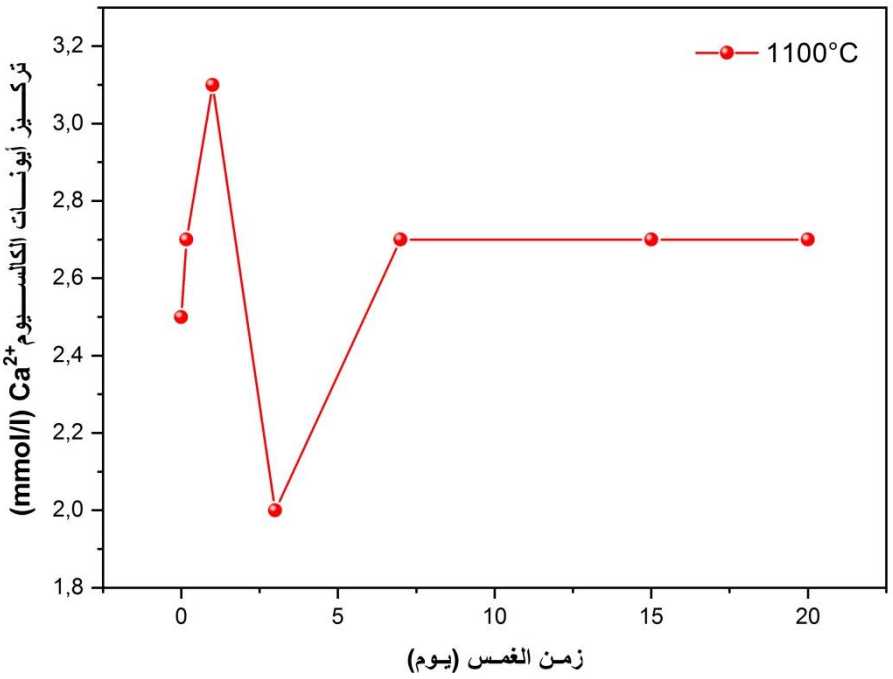
حسب النتائج السابقة لدرجة الحموضة من المتوقع انخفاض تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ (فرضية الترسيب) و هذا ما تمت ملاحظته في هذه المرحلة ففي فترة لا تتجاوز **3 أيام** انخفضت بـ **1.1mmol/l**، لترتفع شيئا ما هذه القيمة إلى **2.7mmol/l** و هذا بعد الغمس لمدة **7أيام** (فرضية الانحلال) ما يدل على استمرار عملية الانحلال لفترة زمنية أطول، و هنا يمكننا القول أن هذه العينة تتعرض لعملية الترسيب و الانحلال في آن واحد و هذا تزامنا مع الانخفاض الطفيف لدرجة الحموضة للمحلول.

  - **ثالثا : مرحلة النمو (7 – 15يوم)**

ان ما لاحظناه في هذه المرحلة من الغمس هو الثبات النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ عند **2.7mmol/L** و هذا الثبات يتزامن مع تناقص درجة حموضة المحلول، ما يدل على امكانية استمرارية نمو الأباتيت على سطح الولسطانيت.

  - **رابعا : نهاية التفاعل (15 – 20 يوم)**

في المرحلة الأخيرة من هذا التفاعل يلاحظ الثبات لكل المتغيرات (تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ و درجة الحموضة) و بالتالي نهاية التفاعل.



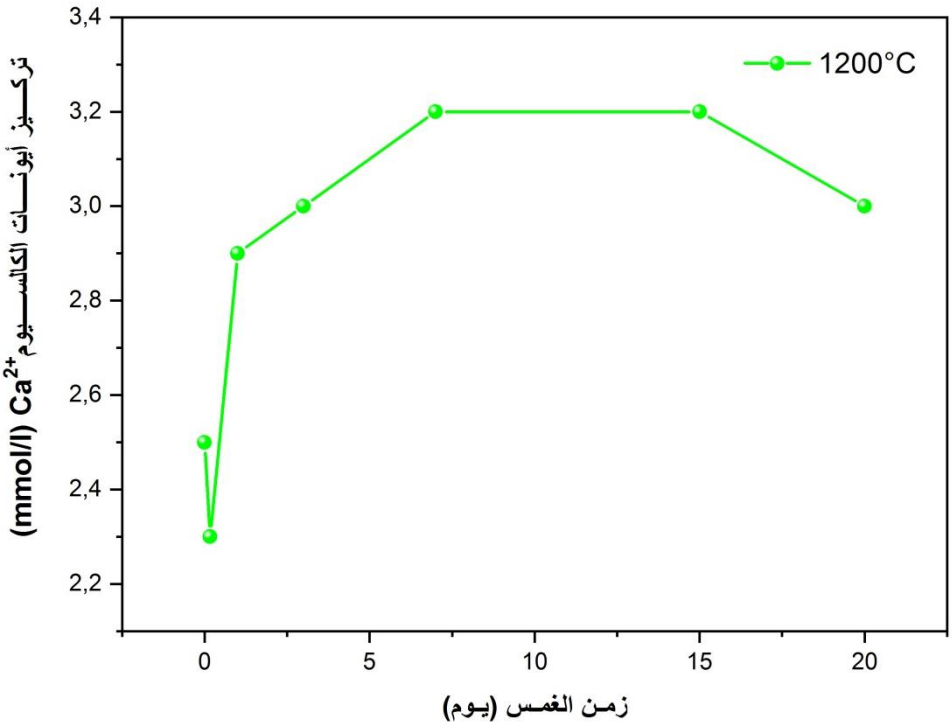

**الشكل III.27:** تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1100°C.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1200°C**
  - **أولا : مرحلة التوازن (انحلال+ترسيب) (0-15 يوم)**

امتدت المرحلة الأولى بالنسبة لهذه العينة حوالي **15 يوما**، حيث لاحظنا انخفاضا مباشرا لتركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ من **2.5** إلى **2.3mmol/l** (فرضية الترسيب) خلال أربع ساعات الأولى فقط الذي تزامن مع تزايد درجة الحموضة للمحلول (فرضية الانحلال)، و مع زيادة زمن الغمس يرتفع تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بحدة وصولا إلى **2.9mmol/l** عند الغمس لمدة **يوم** و الذي يتزامن مع التناقص الطفيف لدرجة الحموضة، من ثم تتناقص حدة التزايد لأيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ مع زيادة زمن الغمس وصولا إلى **3.2mmol/l** عند **7 أيام** أين يثبت إلى **15 يوم** من الغمس و في المقابل تتناقص درجة حموضة المحلول، الأمر الذي يعد نتيجة حتمية لوجود سلوكين 'انحلال و ترسيب' في آن واحد أي أن هذه المرحلة هي مرحلة التوازن.

  - **ثانيا : مرحلة الترسيب و النمو (15-20 يوم)**

في الأخير لاحظنا تناقصا طفيفا في تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ إلى آخر المجال من **3.2** إلى **3mmol/l** بينما كانت درجة الحموضة ثابتة خلال هذا المجال ما يرجح امكانية الترسيب و النمو.




**الشكل III.28:** تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1200°C.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1250°C**
  - **أولا : مرحلة التوازن (انحلال+ترسيب) (0-7 أيام)**

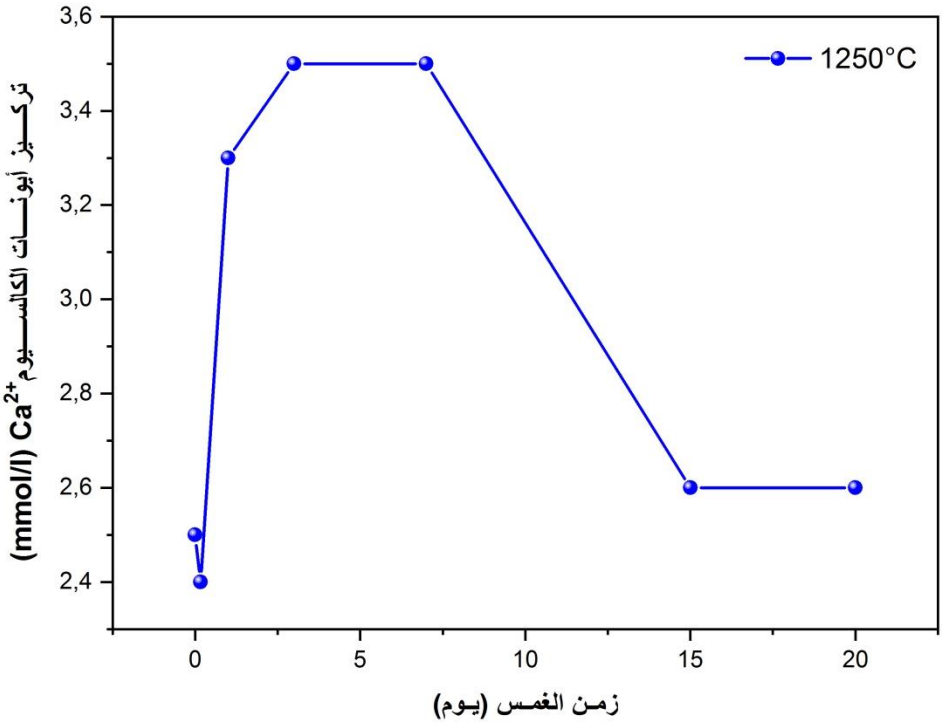
حسب النتائج السابقة لدرجة الحموضة سجلنا في البداية تناقصها وهذا ما لوحظ أيضا بالنسبة لتركيز أيونات الكالسيوم، حيث لاحظنا تناقصا طفيفا لتركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ قدرت بـ **0.1mmol/l** عند الغمس لمدة **4 ساعات**، ومع زيادة زمن الغمس لاحظنا ارتفاع تركيز أيونات الكالسيوم$Ca^{2+}$ وصولا إلى **3.3mmol/l** و هذا عند الغمس لمدة **يوم**، ليستمر ارتفاع تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بأكثر حدة وصولا إلى **3.5mmol/l** عند **3 أيام** من الغمس الذي يتزامن مع تزايد درجة الحموضة خلال هذا المجال، من ثم لاحظنا ثباتا نسبيا لتركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ إلى غاية **اليوم السابع** من الغمس في حين أن درجة حموضة المحلول تتناقص خلال هذه المدة، الأمر الذي يعد نتيجة حتمية لوجود سلوكين 'انحلال و ترسيب' في آن واحد أي أن هذه المرحلة هي مرحلة التوازن.

  - **ثانيا : مرحلة الترسيب و النمو (7 – 15 يوم)**

في هذه المرحلة من الغمس لاحظنا التناقص التدريجي للتركيز وصولا إلى **2.6mmol/l** و هذا عند **اليوم الخامس عشر** من الغمس و هذا التناقص يتزامن مع تناقص درجة حموضة المحلول، مما يشير إلى استمرار عملية الترسيب و النمو لطبقة الأباتيت على سطح العينة.

  - **ثالثا : نهاية التفاعل (15 – 20 يوم)**

في الأخير نلاحظ ثباتا لكل المتغيرات خلال هذا المجال مما يدل على استكمال التفاعل.




**الشكل III.29:** تغير تركيز أيونات الكالسيوم بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المعالجة عند 1250°C.

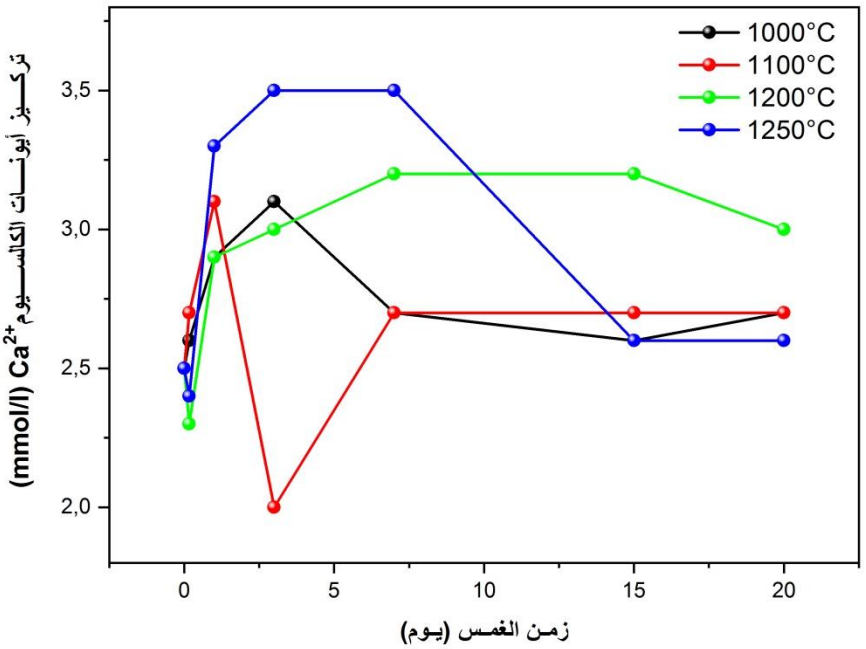
- **تحليل ومناقشة تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$**

تحققنا سابقا من تفاعل مساحيق الولسطانيت المحضرة في هذه الدراسة مع محلول SBF من خلال نتائج قياس درجة الحموضة، و للوقوف أكثر على هذا التفاعل درسنا تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ التي بدورها وضحت تأثير درجة حرارة المعالجة حرارية على أسلوب تشكل و تنوي طبقة الأباتيت (**الشكل 30.III**).

- في المرحلة الأولى من الغمس (مرحلة الانحلال) يرتفع تركيز $Ca^{2+}$ ما يدل على أن مسحوق الولسطانيت أطلق أيونات $Ca^{2+}$ لتتبادل مع شوارد $H_3O^+$ لسائل الجسم المقلد المحيط بالمادة مشكلا مجموعات Si-OH و هذا وفق المعادلة التالية [37] :

$$CaSiO_3 + H_2O \longrightarrow Ca^{2+} + HSiO_3^- + OH^- \qquad \textbf{5.III}$$

- و من المتوقع أن يشير تناقص تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ لمحلول SBF السابق لأوانه بالنسبة للمسحوق الملبد عند 1200°C و 1250°C (و هذا مقارنة بالعينات المحضرة عند 1000 و 1100°C) في الأزمنة الأولى من الغمس إلى امكانية تنوي طور جديد في المواضع غير مستمرة داخل الطور الأصلي.
- أما بالنسبة للفترة الثانية (مرحلة الترسيب) فتتميز بتناقص كل من تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ و درجة الحموضة و من المرجح أن يشير هذا التناقص لبداية تشكل طبقة الأباتيت التي من الممكن أن تنمو آنيا باستهلاك أيونات $Ca^{2+}$.
- أظهرت النتائج أن تشكل الأباتيت على سطح العينة الملبدة عند 1100°C كان أسرع من العينة الملبدة عند 1000°C، ومع زيادة درجة حرارة التلبيد (1200 و 1250°C) كان الطور β-ولسطانيت أقل شدة من α-ولسطانيت و هو ما يفسر بداية ترسيب الأباتيت بعد 4 ساعات فقط من الغمس في هذه الحالة و هذا مقارنة بالعينات الأخرى.
- و وفق الدراسات المرجعية فإن معدل تركيز أيونات الكالسيوم في محلول SBF للعينات المدروسة [2.3-3.5mmol/l] ينتمي إلى المجال [2-4mmol/l] المناسب لتكاثر الخلايا العظمية، في حين أنه أقل بكثير من معدل تسمم الخلايا المقدر بـ 10mmol/l [98].




**الشكل III.30:** مقارنة تغير تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$ بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات المعالجة حراريا.

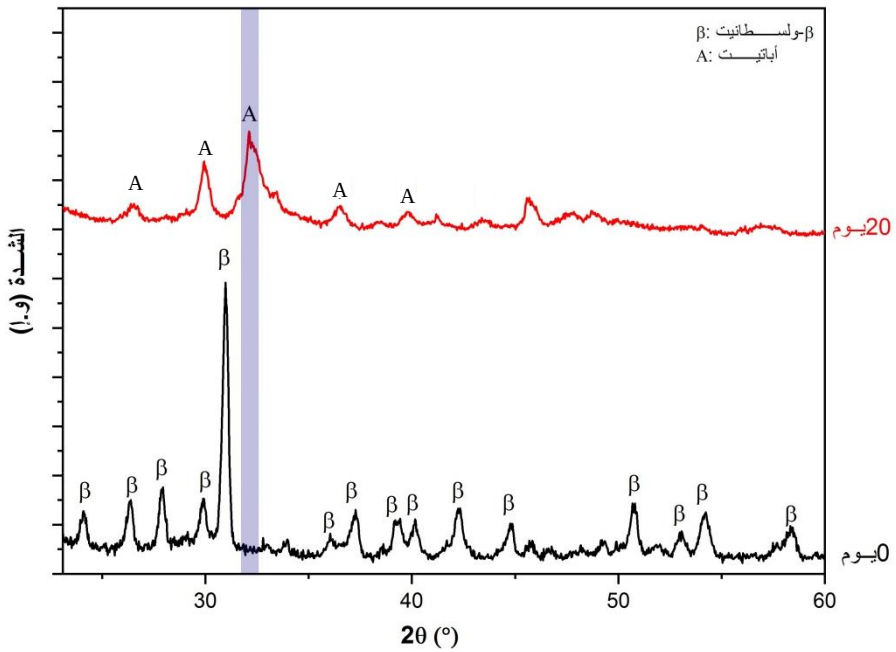
من خلال النتائج السابقة يبدو واضحا أن لدرجة حرارة المعالجة تأثير كبير على مراحل التفاعل ولسطانيت- سائل SBF و هذا لتباين نتائج قياس درجة الحموضة و كذا تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$، مما يثبت مدى ارتباط الاستجابة البيولوجية بتغير البنية البلورية للولسطانيت.

## 3. التحليل بواسطة حيود الأشعة السينية

من المتوقع أن نتيجة تفاعل مساحيق الولسطانيت مع سائل SBF هو تغير البنية البلورية و ذلك بتشكل طور جديد و المتمثل في الأباتيت، و بغية التحقق من هذا التغير تم تحليل مساحيق العينات المغموسة خلال فترات زمنية مختلفة باستخدام حيود الأشعة السينية.

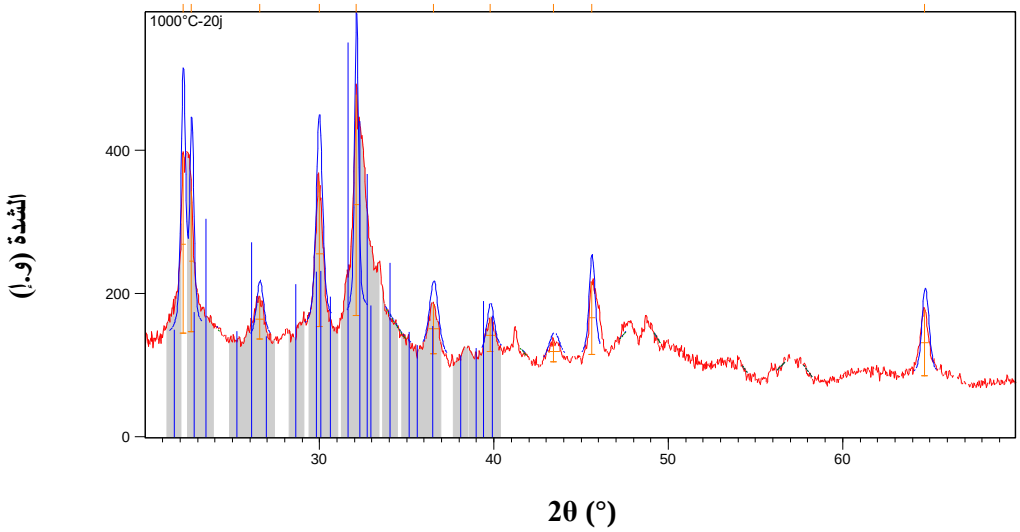
- **نتائج العينة المعالجة عند 1000°C**

بعد غمس المسحوق المعالج عند 1000°C لمدة **20 يوم** في سائل SBF و تعريضه للتحليل بالاستخدام XRD (**الشكل III.31**) و مقارنته مع نفس المسحوق قبل الغمس (**الشكل III.31**) ، لاحظنا اختلافا واضحا فيما بينهما إذ أن خطوط الانعراج الخاصة بالمركب β–ولسطانيت **(2θ=26°،29°،39°)** اختفت و أهمها **2θ=30°**، كما لاحظنا ظهور قمم جديدة عند زاوية الانعراج **2θ=32.21°** المميزة لطور الأباتيت[91]، و عليه يمكننا القول أن هذه العينة لها القدرة على تشكيل طبقة من الأباتيت على سطحها و تسمح لنا هذه التقديرات بالجزم أن المركب المحضر عند 1000°C هو مادة نشطة حيويا.




**الشكل 31.III:** مقارنة نتائج تحليل مخططات الانعراج للعينة المعالجة عند 1000°C قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 20 يوم.

من أجل تحديد نوع الأباتيت المتشكل على سطح هذه العينة اعتمدنا على برنامج X 'Pert High Score Plus لرسم منحنيات XRD الذي يحتوي على بطاقات JCPDS ، ليتبين لنا من **الشكل 33.III** و **الجدول 10.III** أن خطوط الانعراج المسجلة بعد الغمس خاصة بطور الأباتيت الكربوني CAP ذو الصيغة الكيميائية **$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)$**، و هذه الخطوط متطابقة مع بطاقة بيانات JCPDS (00-035-0180).




**الشكل 32.III:** نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق الممعالج عند 1000°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم.

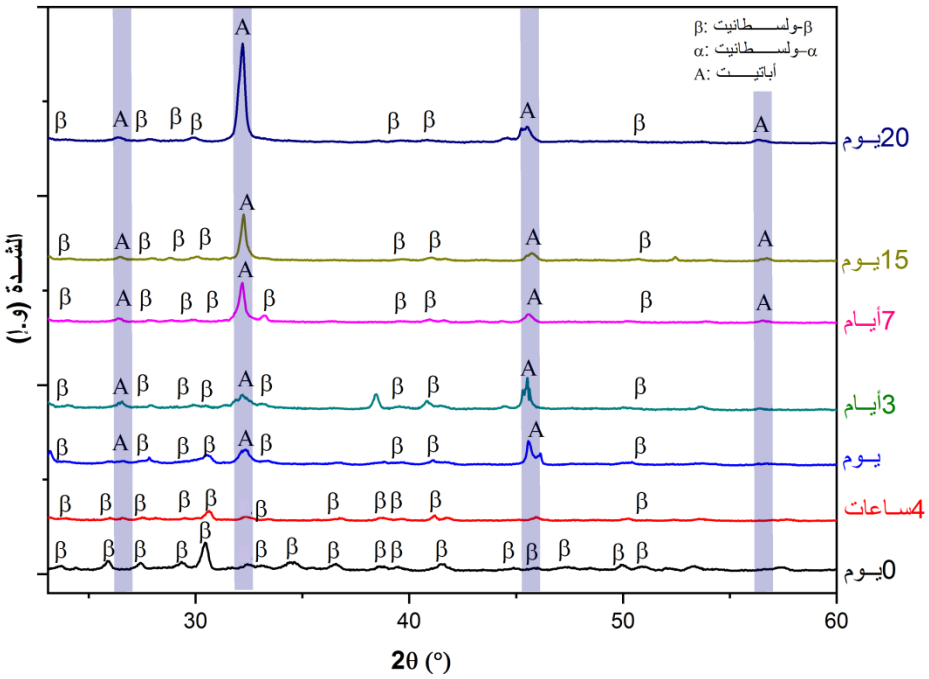
**الجدول III.11:** مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة عند 1000°C.

| بطاقة البيانات | $d_{hkl}$ | I (%) | FWHM | 2 θ (°) |
|---|---|---|---|---|
| 00-035-0180 | 2,78876 | 100,00 | 0,236160 | 32.21 |

- **نتائج العينة المعالجة عند 1100°C**

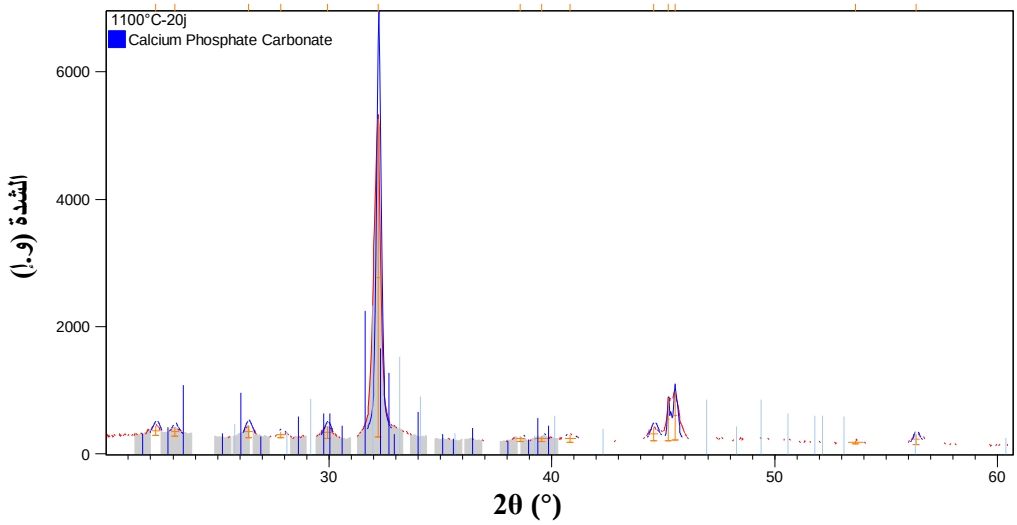
ما يميز هذه العينة (قبل الغمس) عن سابقتها هو استمرار تبلور طور β-ولسطانيت و لمعرفة تأثير هذا التغير على آلية تشكل و تنوي الأباتيت، درسنا نتائج تحليل أطياف الانعراج للعينة المعالجة عند 1100°C بعد غمسها خلال فترات زمنية مختلفة (4 ساعات و1 و3 و 7 و 15 و 20 يوم) و مقارنتها مع نفس العينة قبل الغمس (**الشكل III.33**).

بعد يوم من الغمس لاحظنا تراجع شدة خطوط الانعراج لطور β-ولسطانيت بشكل ملحوظ، بالإضافة إلى ظهور خطوط انعراج جديدة عند كل من 26.38° و32.19° و45.48° و الخاصة بطور الأباتيت [91]، مما يشير إلى أن ترسيب الأباتيت على سطح المادة بدأ بعد يوم واحد من الغمس في المحلول. و مع زيادة زمن الغمس (إلى غاية 7أيام) ينخفض طور β-ولسطانيت (فرضية الانحلال) و يقابله تزايد تبلور و نمو حبيبات طور الأباتيت (فرضية ترسيب و نمو) و على هذا الأساس يمكننا القول أن هذه العينة في مرحلة التوازن و هذا ما تم تأكيده سابقا في نتائج قياس درجة الحموضة و قياس تركيز أيونات الكالسيوم، و بناء على هذه النتائج يمكننا القول أن مسحوق الولسطانيت المعالج عند 1100°C له القدرة على تشكيل طبقة الأباتيت و بالتالي هي مادة نشطة حيويا يمكن استغلالها في عدة تطبيقات طبية.




**الشكل III.33:** مقارنة نتائج تحليل مخططات الانعراج للعينة المعالجة عند 1100°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة.

بعد تتبع مراحل انحلال و ترسيب طبقة الأباتيت وجب علينا تحديد نوع الأباتيت المترسب و هذا باستخدام نفس البرنامج السابق، حيث تبين لنا من **الشكل 34.III** و **الجدول 12.III** أن هذه الخطوط خاصة بطور الأباتيت الكربوني CAP و رقم بطاقته JCPDS (00-035-0180).




**الشكل 34.III:** نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1100°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم.

**الجدول 12.III:** مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة حراريا عند 1100°C.

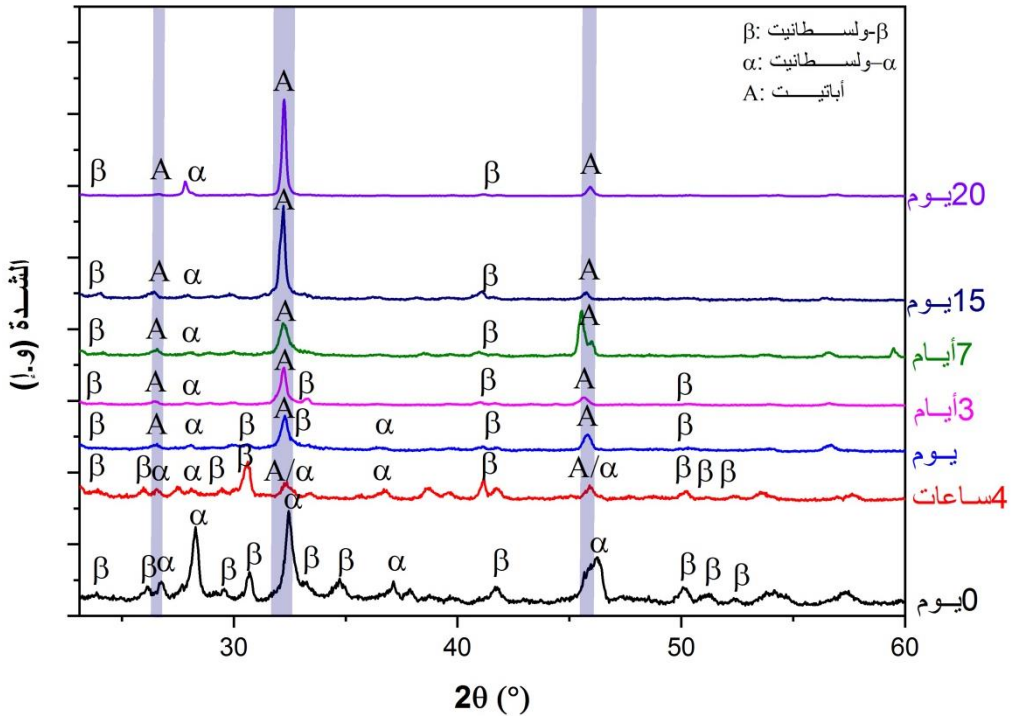
| بطاقة البيانات | $d_{hkl}$ | I (%) | FWHM | 2 θ (°) |
|---|---|---|---|---|
| 00-035-0180 | 2,77882 | 100,00 | 0,206640 | 32.19 |
| 00-035-0180 | 3,37843 | 3,76 | 0,354240 | 26.38 |
| 00-035-0180 | 1,99273 | 15,55 | 0,147600 | 45.48 |
| 00-035-0180 | 1,63325 | 3,19 | 0,295200 | 56,33 |

- **نتائج العينة المعالجة عند 1200°C**

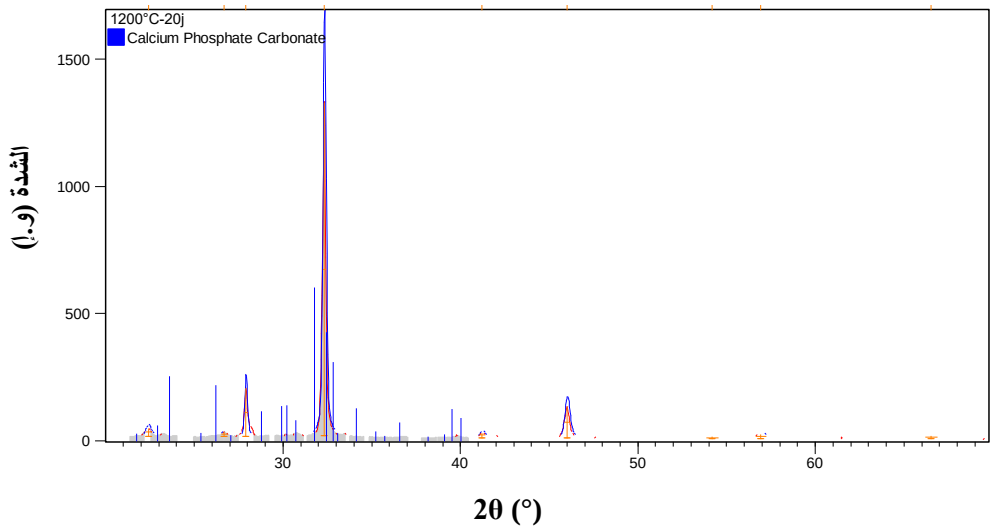
لمراقبة آلية تشكل طور الأباتيت و اضمحلال طوري α-ولسطانيت و β–ولسطانيت لهذه العينة المعالجة حراريا عند 1200°C قمنا بغمس هذه المساحيق لفترات زمنية مختلفة (4 ساعات و 1 و 3 و 7 و 15 و 20 يوم) و مقارنتها مع نفس المسحوق قبل الغمس باستخدام نتائج انعراج الأشعة السينية المبينة في **الشكل 35.III**.

أين لاحظنا بعد الغمس لمدة 4 ساعات تناقص شدة خطوط الانعراج المميزة للمركب مقارنة مع مخطط XRD قبل الغمس، و يظهر هذا التناقص جليا لأطياف انعراج طور α-ولسطانيت بأكثر حدة من β-ولسطانيت، مما يشير إلى أن معدل انحلال α-ولسطانيت أكبر من β-ولسطانيت. مع وجود احتمالية بداية تشكل طور جديد على سطح العينة و هذا عند °32.25 و°45.93 (فرضية 'انحلال و ترسيب' في آن واحد). و مع زيادة زمن الغمس ( إلى غاية 15 يوم) تستمر القمم الخاصة بالولسطانيت بالتناقص أي استمرارية انحلال العينة و في نفس الوقت لاحظنا تزايد شدة خطوط الامتصاص الخاصة بالطور الجديد (2θ=32.25°،26.61°،45.93°) و من المرجح أن تكون هذه الخطوط خاصة بطور الأباتيت، و هذه النتائج تتوافق مع النتائج السابقة لقياس درجة الحموضة و كذا تركيز أيونات الكالسيوم (فرضية التوازن إلى غاية 15 يوم). كما لاحظنا استمرار تزايد شدة هذه الخطوط مع زيادة زمن الغمس وصولا إلى 20 يوم كإشارة على زيادة تبلور و نمو الأباتيت على سطح العينة.

الأمر الذي يعد نتيجة حتمية لتغير البنية البلورية لهذه العينة الملبدة عند 1200°C بعد غمسها في سائل SBF، مما يسمح لنا (هذا التغير) بالجزم أن هذه العينة نشطة حيويا و أن لها القدرة على تشكيل طبقة من الأباتيت على سطحها. يتم تحديد نوع الأباتيت المتشكل من خلال برنامج X 'Pert High Score Plus ليتبين لنا من **الشكل 36.III** و **الجدول 13.III** أن أطياف الانعراج الجديدة تتطابق مع بطاقة بيانات -00 JCPDS (035-0180) و هي خاصة بطور الأباتيت الكربوني CAP.




**الشكل 36.III:** مخططات الانعراج للمساحيق المعالجة عند 1200°C المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.




**الشكل III.36:** نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1200°C بعد غمسه في SBF لمدة 20 يوم.

**الجدول III.13:** مواضع و خصائص قمم الانعراج للأباتيت الكربوني المترسب على العينة المعالجة عند 1200°C.

| بطاقة البيانات | $d_{hkl}$ | I (%) | FWHM | 2θ (°) |
|---|---|---|---|---|
| 00-035-0180 | 2,76987 | 100,00 | 0,177120 | 32.25 |
| 00-035-0180 | 3,34113 | 1,40 | 0,354240 | 26.61 |
| 00-035-0180 | 1,97296 | 9,35 | 0,295200 | 45.93 |

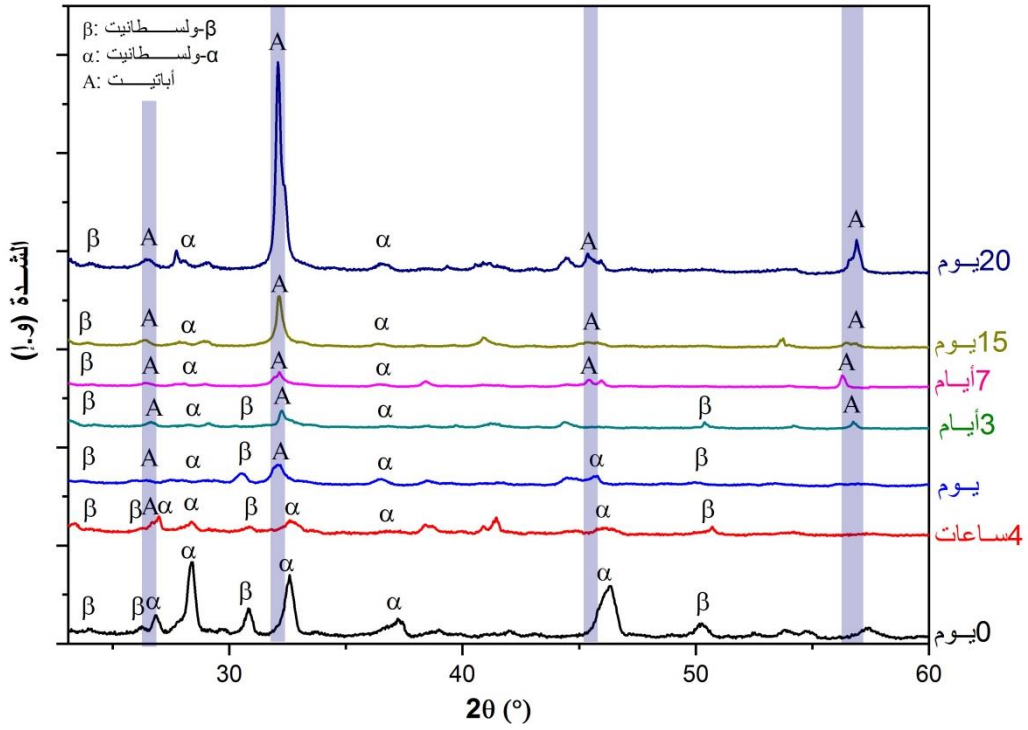
- **نتائج العينة المعالجة عند 1250°C**

لدراسة تأثير درجة الحرارة المرتفعة (1250°C) على آلية تشكل طبقة الأباتيت على سطح هذه العينة (طور α-ولسطانيت) قمنا بغمس هذه المساحيق لفترات زمنية مختلفة (4 ساعات و1 و 3 و7 و 15 و 20 يوم) و مقارنتها مع نفس المسحوق قبل الغمس (**الشكل III.37**).

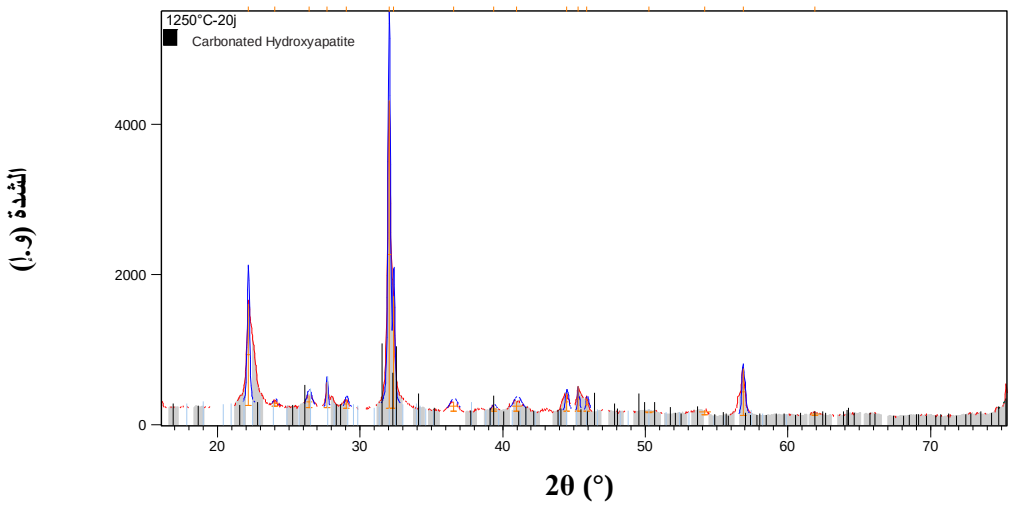
أين لاحظنا بعد الغمس لمدة 4 ساعات فقط الاضمحلال الجزئي لكلا الطورين α-ولسطانيت و β-ولسطانيت (فرضية الانحلال) و ظهور خط انعراج جديد عند الزاوية 2θ=26.42° و من المرجح أن يكون هذا الخط خاص بطور الأباتيت، وهذا دلالة على بداية ترسب طور جديد على سطح العينة بعد 4 ساعات فقط من الغمس (فرضية الترسيب). و مع زيادة زمن الغمس يستمر تناقص خطوط انعراج كلا الطورين و الذي يتزامن مع ظهور قمم جديدة عند 32.13° و45.43° و56.88° خاصة بطور الأباتيت [99] و هذا بعد 7أيام من الغمس، مما يدل على وجود سلوكين 'انحلال و ترسيب' في آن واحد و هذا ما يؤكد نتائج قياس درجة الحموضة و كذا تركيز أيونات الكالسيوم $Ca^{2+}$. كما لاحظنا

استمرار تزايد شدة هذه الخطوط (2θ=32°،26°،45°،56°) مع زيادة زمن الغمس وصولا إلى 20 يوم كإشارة على زيادة تبلور و نمو الأباتيت على سطح العينة. و بناء على هذه النتائج يمكننا القول أن مسحوق الولسطانيت المعالج عند 1250°C له القدرة على تشكيل طبقة الأباتيت و بالتالي هي مادة نشطة حيويا يمكن استغلالها في التطبيقات الطبية.

بعد تتبع مراحل ترسيب طبقة الأباتيت وجب علينا تحديد نوع الأباتيت المترسب و هذا باستخدام نفس البرنامج السابق، حيث تبين لنا من من **الشكل 38.III** و **الجدول 14.III** أن هذه الخطوط خاصة بطور كربونات الهيدروكسي-أباتيت CHA ذو بطاقة JCPDS رقم 01-070-0795.




**الشكل 37.III:** مخططات الانعراج للمساحيق المعالجة عند 1250°C المغموسة في SBF لأزمنة مختلفة.




**الشكل 38.III:** نتائج التحليل بواسطة XRD للمسحوق المعالج عند 1250°C بعد غمسه في سائل SBF لمدة 20 يوم.

**الجدول 14.III:** مواضع و خصائص قمم الانعراج للكربونات الهيدروكسي-أباتيت المترسب على العينة المعالجة عند 1250°C.

| بطاقة البيانات | $d_{hkl}$ | I(%) | FWHM | 2θ (°) |
|---|---|---|---|---|
| 01-070-0795 | 2.79509 | 100,00 | 0.177120 | 32.13 |
| 01-070-0795 | 2.76699 | 36.32 | 0.118080 | 32.38 |
| 01-070-0795 | 3.37358 | 3.97 | 0.413280 | 26.43 |
| 01-070-0795 | 2.00255 | 8.05 | 0.088560 | 45.43 |
| 01-070-0795 | 1.61957 | 15.47 | 0.177120 | 56.88 |

- **حساب الحجم البلوري لطبقة الأباتيت**

اعتمادا على نتائج التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لمساحيق الولسطانيت المغموسة في SBF، تم حساب الحجم البلوري لهذه المساحيق المستخلصة باستخدام معادلة Scherrer، و ذلك بقياس عرض نصف القمة FWHM لخط الانعراج الخاص بطور الأباتيت عند 32° و **الجدول 15.III** يوضح النتائج المتحصل عليها للحجم البلوري. من خلال هذه النتائج تم إثبات تنوي حبيبات طور الأباتيت و تزايد حجمها مع تزايد زمن الغمس مع تباينه باختلاف درجة الحرارة.

**الجدول 15.III:** نتائج تغير الحجم البلوري لطبقة الأباتيت على سطح مساحيق الولسطانيت المحضرة عند درجات الحرارة المختلفة.

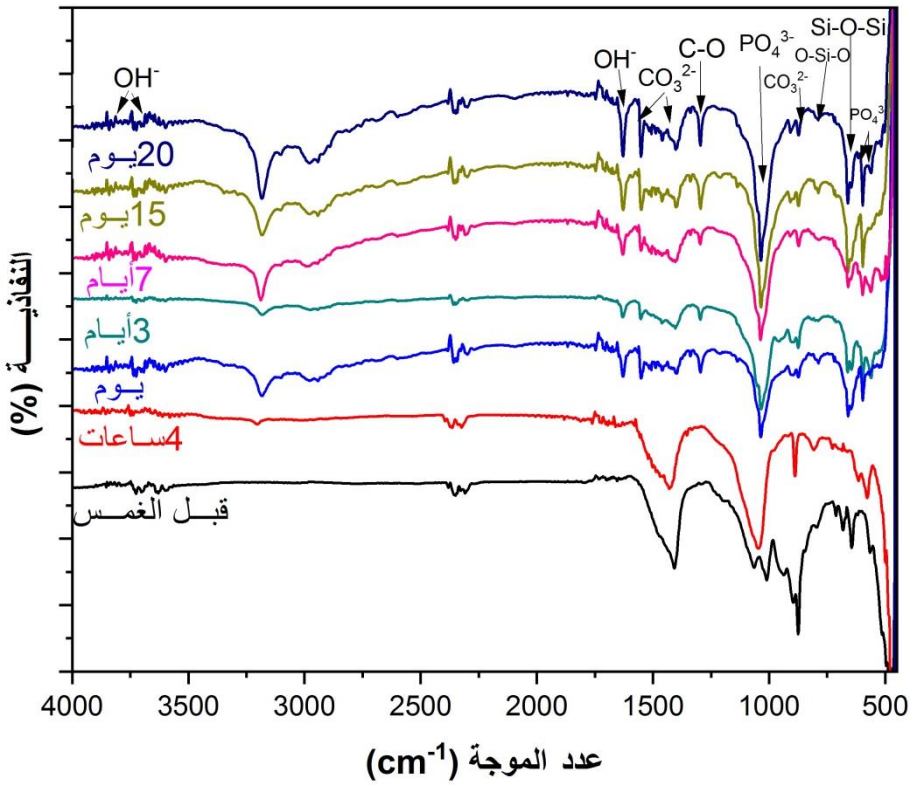
| زمن الغمس (يوم) | | 1/6 | 1 | 3 | 7 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| الحجم البلوري D(nm) | 1000°C | / | / | / | / | / | 48.39 |
| | 1100°C | / | 14.03 | 14.03 | 42.12 | 44.95 | 45.01 |
| | 1200°C | / | 20.04 | 33.74 | 33.74 | 38.42 | 53.89 |
| | 1250°C | / | 16.29 | 19.29 | 32.10 | 42.87 | 48.39 |

## 4. التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه

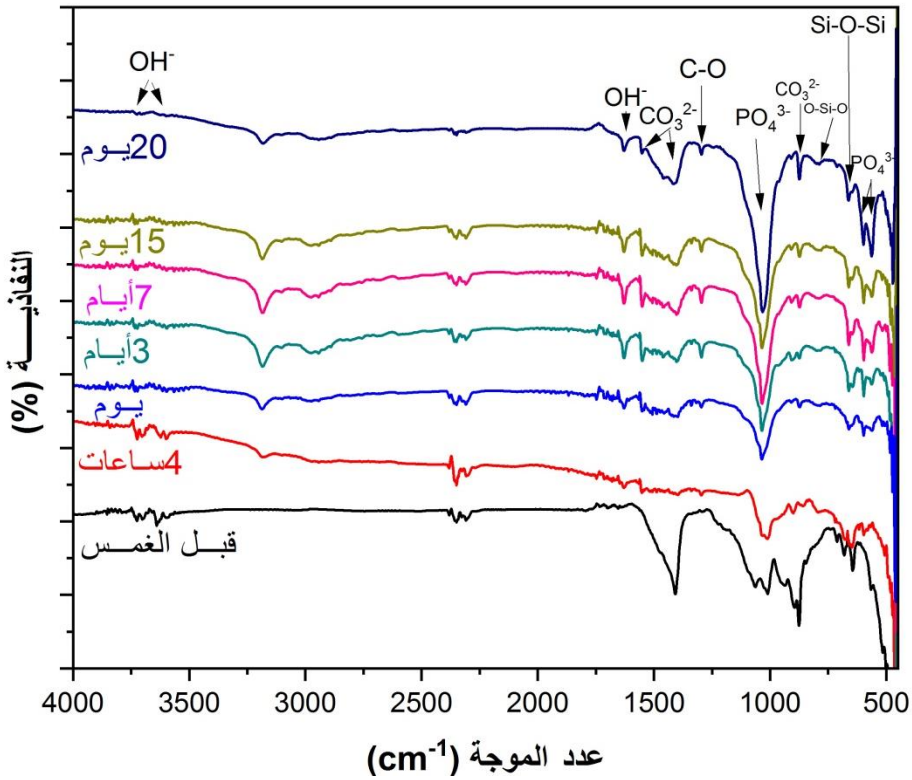
لتحديد التغيرات في البنية الكيميائية و الوظيفية للمادة نتيجة التفاعل مع سائل SBF ناقشنا نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه، حيث تم مسح مجال الترددات ($450\text{-}4000cm^{-1}$) فتحصلنا على **الأشكال 39.III و 40.III و 41.III وكذا 42.III**.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1000°C و 1100°C**

يتضح من خلال **الشكلين 39.III و 40.III** أن تشكل طبقة الأباتيت يبدأ بعد يوم من الغمس، حيث لاحظنا انخفاض شدة كل خطوط الامتصاص الخاصة بالمركب β–ولسطانيت بعد 4 ساعات من الغمس (فرضية الانحلال)، و يستمر هذا التناقص مع زيادة زمن الغمس إلى يوم مع زوال نطاقات الامتصاص الخاصة بـ Si-O-Si، في نفس الوقت لاحظنا ظهور خطوط امتصاص جديدة تختلف عن نطاقات β–ولسطانيت عند 600 و $1034cm^{-1}$، و هي تدل على اهتزاز الرابطة P-O المميزة لطبقة الأباتيت [102-100] (فرضية الترسيب). بالإضافة إلى ذلك، تظهر خطوط امتصاص الماء و $OH^-$ عند 1655 و $3628cm^{-1}$ المرتبطة بمرحلة الأباتيت[103]، بينما تتوافق خطوط الامتصاص عند 870 و1420 و $1551cm^{-1}$ مع اهتزاز الرابطة $CO_3^{-2}$ [102،104،105]. كما توضح بقية الأطياف للعينات المغموسة على مدى 20 يوم أن قمم الفوسفات أصبحت حادة و ذات شدة متزايدة، مما يدل على التبلور الفعال للأباتيت.



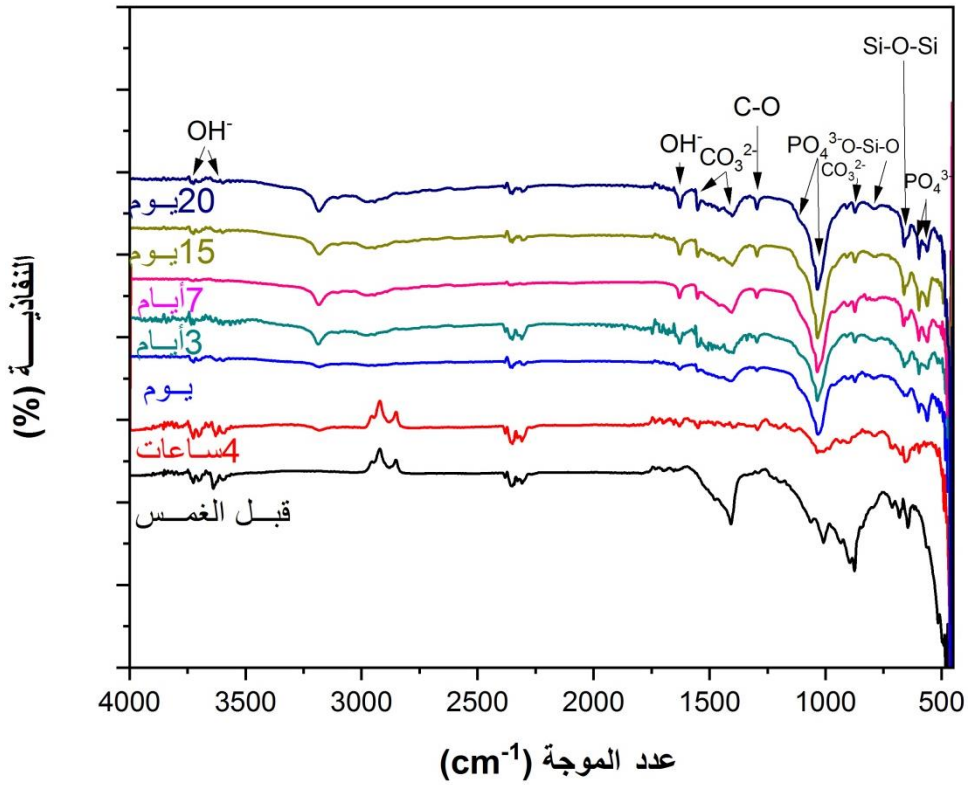

**الشكل 39.III:** مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1000°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة.



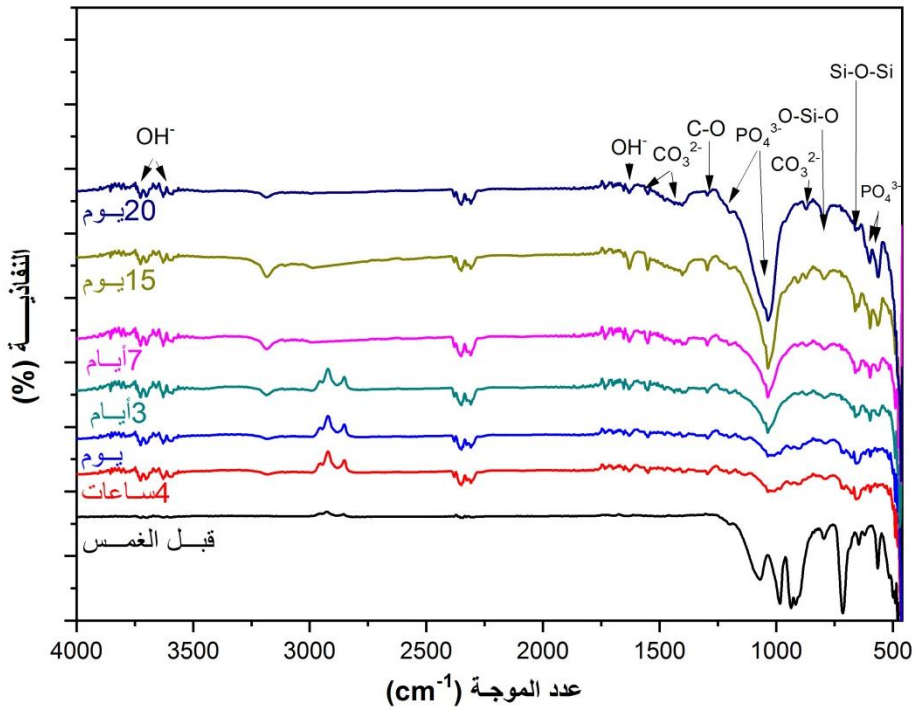

**الشكل 40.III:** مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1100°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة.

- **نتائج العينة المعالجة عند 1200°C و 1250°C**

ما يميز هاتين العينتين عن سابقتهما هو بداية تشكل طبقة الأباتيت مبكرا كما هو موضح في **الشكلين 41.III و 42.III**، حيث لاحظنا بداية ظهور خطوط امتصاص P-O ($1034cm^{-1}$) المميزة لطبقة الأباتيت بعد 4 ساعات من الغمس فقط مع انخفاض خطوط الامتصاص الخاصة بمركب الولسطانيت في آن واحد (فرضية التوازن)، و هذا ما يؤكد نتائج XRD بتشكل طبقة الأباتيت مبكرا. تستمر شدة خطوط الأباتيت في الزيادة على مدى 20 يوم، حيث لاحظنا ظهور كل الخطوط المميزة له (600 و 1034 و $1200cm^{-1}$) مما يدل على التبلور الفعال للأباتيت. زيادة على ذلك لاحظنا ظهور خطوط الامتصاص عند 870 و 1420 و $1551cm^{-1}$ و التي تدل على وجود الكربونات في الأباتيت المتشكل.




**الشكل III.41:** مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1200°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة.

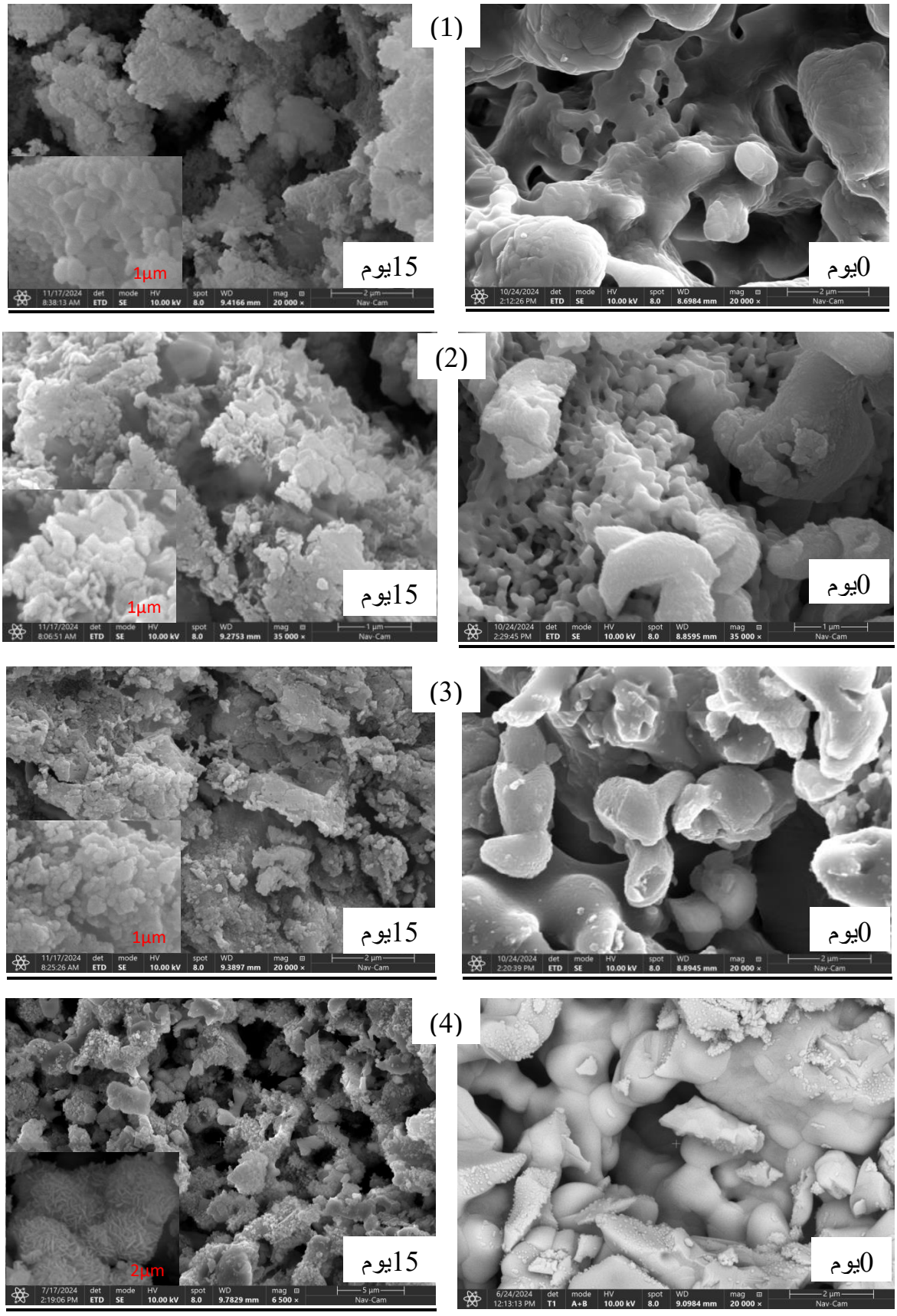



**الشكل III.42:** مقارنة نتائج تحليل FTIR للعينة المعالجة عند 1250°C قبل و بعد الغمس في SBF لأزمنة مختلفة.

## 5. التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح

يقدم تحليل نتائج المجهر الالكتروني الماسح SEM نظرة تفصيلية على التفاعل بين المادة و SBF، و هو أمر بالغ الأهمية لفهم الخصائص الحيوية للمادة و مدى توافقها مع البيئة الحيوية. و لتحديد هذه الخصائص قمنا بمشاهدة صورSEM لمساحيق الولسطانيت قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 15 يوم كما هو مبين في **الشكل 43.III**. تسلط صور SEM الضوء على تشكل طبقة كثيفة و متراصة من الأباتيت تغطي سطح هذه العينات بعد الغمس لمدة 15 يوم، و هو علامة على التفاعل الإيجابي بين الولسطانيت و SBF. كما يمكن ملاحظة أن هذه الطبقة المتشكلة ذات شكل كروي بالنسبة للمساحيق المعالجة عند 1000°C و 1100°C و 1200°C على عكس المسحوق المعالج عند 1250°C تشكلت طبقة على شكل عصيات، و هذا ما يؤكد اختلاف نوع الأباتيت المتشكل على سطح العينات و يكمل نتائج XRD و FTIR.

أظهرت الدراسة أن الطور البلوري للمادة المحضرة يلعب دورًا حاسمًا في استجابتها الحيوية عند غمسها فيSBF. كما ساهمت الإضافات الطبيعية في المواد الخام في تعزيز خصائص المادة، ما أدى إلى تسريع التفاعلات بشكل كبير عند الغمس في سائل الفيزيولوجي المحاكى و بالتالي تسريع ترسيب الأباتيت. و تميزت العينات المعالجة حراريا عند 1250°C باستجابتها الحيوية الأسرع، مع تكون طور كربونات الهيدروكسي-أباتيت (CHA)، على عكس باقي العينات التي تبلور على سطحها طور الأباتيت الكربوني (CAP). كما كشفت صور SEM عن اختلاف واضح في بنية الأباتيت المتشكل، حيث اتخذ شكلاً كرويًا في العينات منخفضة درجة الحرارة، بينما ظهر على هيئة عصيات عند 1250°C، مما يؤكد تأثير البنية البلورية على نمو وتبلور الأباتيت. بالمقارنة مع الدراسات السابقة، أظهرت الدراسة الحالية نتائج يمكن اعتبارها إيجابية إذ تدعم النشاط الحيوي لمركب الولسطانيت وقدرته على تحفيز ترسيب طبقة الأباتيت عند غمسه في SBF. فعلى سبيل المثال، في دراسة تشينغتي وزملائه [9]، تم التركيز على تقليل معدل انحلال الولسطانيت لخفض درجة حموضة سائل الجسم المقلد إلى 8.3، في حين أن الولسطانيت المحضر في هذه الدراسة من مواد أولية مهملة حقق درجة حموضة أقل (8.15)، مما يشير الى تحكم أفضل في تفاعل المادة مع الوسط الحيوي. كما تتماشى نتائج العينات الملبدة عند 1000 و 1100°C مع دراسات الباحثة سازيا و زملائها [48]، التي أشارت إلى أن الطور الأباتيت يتشكل على سطح β-ولسطانيت بعد مرور يوم واحد من الغمس. أما دراسة الباحث حسين و زملائه [37]، فقد بينت أن طور الأباتيت يتشكل على سطح α-ولسطانيت بعد مرور 7 أيام من الغمس و هو ما يؤكد سرعة نمو الأباتيت على سطح α-ولسطانيت في الدراسة الحالية (4 ساعات). بناء على هذه النتائج، تدعم هذه الدراسة الأبحاث السابقة التي تثبت أن الولسطانيت مادة واعدة في التطبيقات الطبية، لا سيما في مجال زراعة العظام، مع تقديم تحسينات على مستوى التحكم في معدل انحلال المادة ونمو الأباتيت على سطحها.




**الشكل 43.III:** مقارنة نتائج تحليل SEM للعينة المعالجة عند: (1) 1000°C، (2) 1100°C، (3) 1200°C، (4) 1250°C قبل و بعد الغمس في SBF لمدة 15 يوم.

# خلاصة عامة

# خلاصة عامة

تم استخدام مستخلص قشر بيض الدجاج (CaO) و دخان السيليكا ($SiO_2$) لتحضير الولسطانيت الصناعي ذو الصيغة الكيميائية $CaSiO_3$ باستخدام آلية التحضير من تفاعل الحالة الصلبة و معالجتها حراريا عند درجات حرارة مختلفة (1000 و 1100 و 1200 و1250°C) لمدة ساعتين، و من ثم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الحيوية لمركب الولسطانيت المعد و لتجسيد ذلك:

- قمنا أولا بدراسة تأثير المعالجة بالماء المقطر على مستخلص قشر بيض الدجاج على خصائص مركب الولسطانيت، كشفت النتائج مدى تأثير هذه المعالجة على الحجم الحبيبي ( تصغير الحجم الحبيبي لأكسيد الكالسيوم إلى 1µm) و بالتالي تحسين المعالجة الحرارية عند 1000°C، حيث بينت النتائج تزايد نسبة المعالجة الحرارية بمقدار 3% مقارنة بمركب الولسطانيت غير المعالج بالماء المقطر.
- كشفت الدراسة تشكل β-ولسطانيت كطور رئيسي عند 1000°C و تحوله إلى α-ولسطانيت عند 1250°C، كما أظهرت α-ولسطانيت درجة تبلور أعلى من β-ولسطانيت وصلت إلى 84% عند 1250°C.
- و للتحقيق في آلية تكوين طبقة الأباتيت على سطح عينات β-ولسطانيت و α-ولسطانيت تم الغمس في سائل الفيزيولوجي المحاكى، أين لوحظ أن الإضافات الطبيعية في المواد الخام تعزز خصائص المادة، مما يؤدي إلى تسريع التفاعلات بشكل كبير عند الغمس في SBF.
- أظهرت النتائج عند درجات الحرارة الأولى (1000 و 1100°C) امكانية تشكل الأباتيت على سطح عينات الولسطانيت بعد يوم من الغمس، أما بالنسبة للعينات المعالجة حراريا عند 1200 و 1250°C فتميزت عن سابقتها بتشكل طبقة الأباتيت مبكرا بعد 4 ساعات من الغمس. و في الأخير تغطي طبقة الأباتيت الكربوني (CAP) سطح β-ولسطانيت، بينما تتشكل على سطح عينات α-ولسطانيت طبقة من كربونات الهيدروكسي-أباتيت (CHA)، مما يثبت مدى ارتباط الاستجابة البيولوجية بتغير البنية البلورية للولسطانيت وما يؤهلها لأن تكون بدائل حيوية داخل جسم الكائن الحي.

أكدت هذه الدراسة أن زيادة درجة التبلور وتحسين المعالجة الحرارية يؤثران بشكل مباشر على الاستجابة البيولوجية للولسطانيت كمادة حيوية، مما يعزز من فعاليتها في التطبيقات الطبية. كما تدعم هذه الدراسة فكرة أن استخدام نفايات حيوية و صناعية كمصادر للكالسيوم والسيليكا يساهم في تحسين أداء الولسطانيت، مما يجعلها خيارًا مستدامًا وأكثر توافقًا حيويا، ويدعم توجهات البحث نحو تطوير مواد مبتكرة وصديقة للبيئة في المجال الطبي الحيوي.

# المراجع

# المراجع

[1] A. Moghanian, S. Nasiripour, S.M. Hosseini, S.H. Hosseini, A. Rashvand, A. Ghorbanoghli, A. Pazhouheshgar, F. Sharifian Jazi, The effect of Ag substitution on physico-chemical and biological properties of sol-gel derived 60%SiO2-31% CaO-4%P2O5-5%TiO2 (mol%) quaternary bioactive glass, J. Non-Cryst. **560** (2021) 120732.

[2] J. Podporska, M. Blazewicz, B. Trybalzka, L. Zych, A novel ceramic material with medical application, Process. Appl. Ceram. **2** (2008) 19–22.

[3] H.S. Ryu, J.K. Lee, H. Kim, K. Hong, New type of bioactive materials: hydroxyapatite/α-wollastonite composites, J. Mater. Res. **20** (2002) 1154–1162.

[4] M.V. Reddy, M. Pathak, Sol-gel combustion synthesis of Ag doped CaSiO3: in vitro bioactivity, antibacterial activity and cytocompatibility studies for biomedical applications, Materials Technology **33** (1) (2018) 38-47.

[5] V. Apanasevich, E. Papynov, N. Plekhova, S. Zinoviev, E. Kotciurbii, A. Stepanyugina, A. Polezhaev, Morphological characteristics of the osteoplastic potential of synthetic CaSiO3/HAp powder biocomposite, Journal of Functional Biomaterials **11** (4) (2020) 68.

[6] Z.X. Ma, H. Li, G.S. Gai, X.F. Hu, The present situation and conception of milling technology for preparation of needle-like wollastonite powder, Bull. Chin. Ceram. Soc. **6** (2000) 42–45.

[7] C. Gao, S. Peng, P. Feng, C. Shuai, Bone biomaterials and interactions with stem cells, Bone Res. **5**(1) (2017) 1–33.

[8] C. Gao, P. Feng, S. Peng, C. Shuai, Carbon nanotube, graphene and boron nitride nanotube reinforced bioactive ceramics for bone repair, Acta Biomater. **61** (2017) 1–20.

[9] C. Wu, Y. Ramaswamy, D. Kwik, H. Zreiqat, The effect of strontium incorporation into CaSiO3 ceramics on their physical and biological properties, Biomaterials **28** (21) (2007) 3171–31.

[10] P. Ducheyne, G. W. Hastings, CRC metal and ceramic biomaterials, 1984, 1.

[11] J.M. Thomine, Revue de Chirurgie Orthopédique et Réparatrice de l'Appareil Moteur, Journal of bone and joint surgery **84** (1) ( 2002) 23-29.

[12] G. Heness, B. Ben-Nissan, Innovative bioceramics, Materials forum (2004).

[13] P. Ptáček, Introduction to apatites. In Apatites and their synthetic Analogues-Synthesis, structure, properties and applications. IntechOpen (2016).

[14] F. Peccati, C. Bernocco, P. Ugliengo, & M. Corno, Properties and reactivity toward water of a type carbonated apatite and hydroxyapatite surfaces, The Journal of Physical Chemistry C **122** (7) (2018) 3934-3944.

[15] S.V. Dorozhkin , Calcium orthophosphates, J Mater Sci **42** (4) (2007) 1061-1095.

[16] S.V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine, Materials **2** (2) (2009) 399-498.

[17] C. Ortali, I. Julien, & É. CHAMPION, Synthèse et frittage flash basse température de biocéramiques en apatite carbonatée, Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (2016).

[18] F. Ren, Y. Ding, & Y. Leng, Infrared spectroscopic characterization of carbonated apatite: A combined experimental and computational study, Journal of Biomedical Materials Research Part A **102** (2) (2014) 496-505.

[19] R.A. Rashid, R. Shamsudin, M.A.A. Hamid, A. Jalar, In-vitro bioactivity of wollastonite materials derived from limestone and silica sand, Ceram. Int. **40** (2014) 6847–6853.

[20] H. Ismail, &H. Mohamad, Bioactivity and biocompatibility properties of sustainable wollastonite bioceramics from rice husk ash/rice straw ash: A review, Materials **14** (18) (2021) 5193.

[21] B. Zagrajczuk, M. Dziadek, Z. Olejniczak, K. Cholewa-Kowalska, & M. Laczka, Structural and chemical investigation of the gel-derived bioactive materials from the SiO2–CaO and SiO2-CaO-P2O5 systems, Ceram. Int. **43** (15) (2017) 12742-12754.

[22] A. Wajda, & M. Sitarz, Structural and microstructural comparison of bioactive melt-derived and gel-derived glasses from CaO-SiO2 binary system, Ceram. Int. **44** (8) (2018) 8856-8863.

[23] L.D. Maxim, & E.E. McConnell, A review of the toxicology and epidemiology of wollastonite, Inhalation Toxicology **17** (9) (2005) 451-466.

[24] M.M. Shukur, E.A. Al-Majeed, M.M. Obied, Characteristic of wollastonite synthesized from local raw materials, Int. J. Eng. Technol **4** (2014) 426–429.

[25] J.X. Chan, J.F. Wong, A. Hassan, Z. Mohamad, & N. Othman, Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review, Polymer Composites **41** (2) (2020) 395-429.

[26] J. Sanz, O. Tomasa, A. Jimenez-Franco, N. Sidki-Rius, Wollastonite, Elements and Mineral Resources (2022) 399-401.

[27] R.L. Virta, & B. Van Gosen, Industrial minerals of the United States, Wollastonite—A versatile industrial mineral, US Geological Survey (2005) 0002-01.

[28] P. Hudon, I.H. Jung, & D.R. Baker, Experimental investigation and optimization of thermodynamic properties and phase diagrams in the systems CaO–SiO2, MgO–SiO2, CaMgSi2O6–SiO2 and CaMgSi2O6–Mg2SiO4 to 1· 0 GPa, Journal of Petrology **46** (9) (2005) 1859-1880.

[29] I. Kotsis, & A. Balogh, Synthesis of wollastonite, Ceram. Int., **15** (2) (1989) 79-85.

[30] Y. Ohashi, Polysynthetuically-twinned structures of enstatiteandwollastonite, Phys Chem Miner. **10** (5) (1984) 217-229.

[31] F.J. Trojer, The crystal structure of parawollastonite, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials **127** (1-6) (1968) 291-308.

[32] Y. Seryotkin, E.V. Sokol, S.N. Kokh, Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context, Lithos **134** (2012) 75–90.

[33] M.C. Day, F.C. Hawthorne, A structure hierarchy for silicate minerals: chain, ribbon, and tube silicates, Mineral. Mag. **84** (2020) 165–244.

[34] R.G. Carrodeguas, A.H. De Aza, P.N. De Aza, C. Baudin, J. Jimenez, A. López-Bravo, & S. De Aza, Assessment of natural and synthetic wollastonite as source for bioceramics preparation, Journal of Biomedical Materials Research Part A **83** (2) (2007) 484-495.

[35] G.M. Azarov, E.V. Maiorova, M.A. Oborina, & A.V. Belyakov, Wollastonite raw materials and their applications (a review), Glass and Ceramics **52** (1995) 237-240.

[36] H.E. Yücel, & S. Özcan, Strength characteristics and microstructural properties of cement mortars incorporating synthetic wollastonite produced with a new technique, Construction and Building Materials **223** (2019) 165-176.

[37] S.S. Hossain, S. Yadav, S. Majumdar, S. Krishnamurthy, R. Pyare, P. Roy, A comparative study of physico-mechanical, bioactivity and hemolysis properties of pseudo-wollastonite and wollastonite glass-ceramic synthesized from solid wastes, Ceram. Int. **46** (2020) 833–843.

[38] I.H. Aly, L.A.A. Mohammed, S. Al-Meer, K. Elsaid, & N.A. Barakat, Preparation and characterization of wollastonite/titanium oxide nanofiber bioceramic composite as a future implant material, Ceram. Int.**42** (10) (2016) 11525-11534.

[39] S. Palakurthy, R.K. Samudrala, In vitro bioactivity and degradation behaviour of β-wollastonite derived from natural waste, Mater. Sci. Eng. C **98** (2019) 109–117.

[40] R. Shamsudin, F.A. Abdul Azam, M.A. Abdul Hamid, & H. Ismail, Bioactivity and cell compatibility of β-wollastonite derived from rice husk ash and limestone, Materials **10** (10) (2017) 1188.

[41] H. Ismail, R. Shamsudin, & M.A.A. Hamid, Effect of autoclaving and sintering on the formation of β-wollastonite. , Mater. Sci. Eng. C **58** (2016) 1077-1081.

[42] R. Choudhary, S.K. Venkatraman, I. Bulygina, F. Senatov, S. Kaloshkin, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, M. Knyazeva, D. Kukui, F. Walther, et al, Biomineralization, dissolution and cellular studies of silicate bioceramics prepared from eggshell and ricehusk, Mater. Sci. Eng. C **118** (2021) 111456.

[43] S. Palakurthy, P.A. Azeem, K.V. Reddy, V. Penugurti, B.AManavathi, A comparative study on in vitro behavior of calcium silicate ceramics synthesized from biowaste resources, J. Am. Ceram. Soc. **103** (2020) 933–943.

[44] S. Palakurthy, A.P. Abdul, R.K. Venugopal, In vitro evaluation of silver doped wollastonite synthesized from natural waste for biomedical applications, Ceram. Int. **45** (2019) 25044–25051.

[45] R. Phuttawong, N. Chantaramee, P. Pookmanee, R. Puntharod, Synthesis and Characterization of Calcium Silicate from Rice Husk Ash and Shell of Snail Pomacea canaliculata by Solid State Reaction, Adv. Mater. Res. **1103** (2015) 1–7.

[46] A.M. Amin, A.A. El-Amir, G. Karunakaran, D. Kuznetsov, & E.M. Ewais, In-vitro evaluation of wollastonite nanopowder produced by a facile process using cheap precursors for biomedical applications, Ceram. Int. **47** (13) (2021) 18684-18692.

[47] A. Udduttula, S. Koppala, & S. Swamiappan, Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline wollastonite by using glycine as a fuel and its in vitro bioactivity studies, Transactions of the Indian Ceramic Society **72** (4) (2013) 257-260.

[48] S. Sultana, M.M. Rahman, Z. Yeasmin, S. Ahmed, & F.K. Rony, Effect of the ratio of eggshell and rice husk as starting materials on the direct synthesis of bioactive wollastonite by solid state thermal method, Journal of Ceramic Processing Research **21** (3) (2020) 285-295.

[49] M.E. Hoque, M. Shehryar, & K.N. Islam, Processing and characterization of cockle shell calcium carbonate (CaCO3) bioceramic for potential application in bone tissue engineering, J. Mater. Sci. Eng. **2** (4) (2013) 132.

[50] M.N. Freire, & J.N.F. Holanda, Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste, Cerâmica **52** (2006) 240-244.

[51] S.M. Naga, H.F. El-Maghraby, M. Sayed & E.A. Saad, Highly porous scaffolds made of nanosized hydroxyapatite powder synthesized from eggshells, J. Ceram. Sci. Technol. **6** (3) (2015) 237-244.

[52] K. Padmanabhan, L. Salvatore, F. Gervaso, M. Catalano, A. Taurino, A. Sannino, A. Licciulli, Synthesis and characterization of collagen scaffolds reinforced by

eggshell derived hydroxyapatite for tissue engineering, J. Nanosci. Nanotechnol. **15** (1) (2015) 504–509.

[53] F. Alsharari, K. Khan, M.N. Amin, W. Ahmad, U. Khan, M. Mutnbak, M. Houda, A. M. Yosri, Sustainable use of waste eggshells in cementitious materials: an experimental and modeling-based study, Case Stud. Constr. Mater. **17** (2022) e01620.

[54] V. Hembrick-Holloman, T. Samuel, Z. Mohammed, S. Jeelani, V.K. Rangari, Ecofriendly production of bioactive tissue engineering scaffolds derived from egg- and sea-shells, Journal of Materials Research and Technology **9** (6) (2020) 13729–13739.

[55] E.S. Bhagavatheswaran, A. Das, H. Rastin, H. Saeidi, S.H. Jafari, H. Vahabi, & M.R. Saeb, The taste of waste: the edge of eggshell over calcium carbonate in acrylonitrile butadiene rubber, Journal of Polymers and the Environment **27** (2019) 2478-2489.

[56] S. Jalili-Firoozinezhad, M. Filippi, F. Mohabatpour, D. Letourneur, A. Scherberich, Chicken egg white: Hatching of a new old biomaterial, Mater. Today. **40** (2020) 193–214.

[57] Y. Nys, & N. Guyot, Egg formation and chemistry, Improving the safety and quality of eggs and egg products (2011) 83-132.

[58] Y. Zhang, H.M. Pham, & S.D. Tran, The Chicken Egg: An Advanced Material for Tissue Engineering, Biomolecules **14** (4) (2024) 439.

[59] S. Samiullah, J.R. Roberts, The eggshell cuticle of the laying hen, World's Poult. Sci. J. **70** (2014) 693–708.

[60] Z. Wang, Z. Shi, W. Wang, S. Wang, & C. Han, Synthesis of MgSiO3 ceramics using natural desert sand as SiO2 source, Ceram. Int. **45** (11) (2019) 13865-13873.

[61] M.M. Badalyan, N.G. Muradyan, R.S. Shainova, A.A. Arzumanyan, M.A. Kalantaryan, R.R. Sukiasyan, & M.G. Barseghyan, Effect of Silica Fume Concentration and Water–Cement Ratio on the Compressive Strength of Cement-Based Mortars, Buildings **14** (3) (2024) 757.

[62] T. Kokubo, Bioactive glass ceramics: properties and applications, Biomaterials **12** (1991) 155–63.

[63] T. Kokubo, & H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, Biomaterials **27** (15) (2006) 2907-2915.

[64] T. Kokubo, S. Ito, Z. T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutionable to reproduction in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramics, J. Biomed.Mater. Res. **24** (3) (1990) 331-343.

[65] F-Z. Mezahi, Caractérisations physico-chimiques et Cinétique de bioactivité des biomatériaux: Hydroxyapatite & Verre bioactif 52S4 élaboré par fusion et par voie sol-gel, thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine , 2009.

[66] R. Jenkins, & R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, New York: Wiley (1996) 138.

[67] Z. Wei, C. Xu, & B. Li, Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, Bioresource technology **100** (11) (2009) 2883-2885.

[68] L.M. Correia, R.M.A. Saboya, N. de Sousa Campelo, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr, & R.S. Vieira, Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil, Bioresource technology **151** (2014) 207-213.

[69] E. Mosaddegh, Ultrasonic-assisted preparation of nano eggshell powder: A novel catalyst in green and high efficient synthesis of 2-aminochromenes, Ultrasonics Sonochemistry **20** (6) (2013) 1436-1441.

[70] H.C. Li, D.G. Wang, & C.Z. Chen, Effect of sodium oxide and magnesia on structure, in vitro bioactivity and degradability of wollastonite, Materials Letters **135** (2014) 237-240.

[71] H.C. Li, D.G. Wang, C.Z. Chen, F. Weng, & H. Shi, Influence of different amount of Na2O additive on the structure, mechanical properties and degradability of bioactive wollastonite, Ceram. Int. **42** (1) (2016) 1439-1445.

[72] H. Shao, T. Zhang, Y. Gong, & Y. He, Silver-Containing Biomaterials for Biomedical Hard Tissue Implants, Advanced Healthcare Materials **12** (26) (2023) 2300932.

[73] A.A. Abd El-Aty, S.H. Kenawy, G.T. El-Bassyouni, & E.M. Hamzawy, CuO doped wollastonite clusters for some anti-microbial and anti-fungi applications, Der Pharmacia Lettre **10** (5) (2018) 42-54.

[74] H.C. Li, D.G. Wang, & C.Z. Chen, Effect of zinc oxide and zirconia on structure, degradability and in vitro bioactivity of wollastonite, Ceram. Int. **41** (8) (2015) 10160-10169.

[75] A.A. Jazie, H. Pramanik, A.S.K. Sinha, & A.A. Jazie, Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production, International Journal of Sustainable Development and Green Economics **2** (1) (2013) 27-32.

[76] M.S. Tizo, L.A.V. Blanco, A.C.Q. Cagas, B.R.B.D. Cruz, J.C. Encoy, J.V. Gunting, & V.I.F. Mabayo, Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution, Sustainable Environment Research **28** (6) (2018) 326-332.

[77] N.S.W. Supriyanto, S. Sukarni, P. Puspitasari & A.A. Permanasari, Synthesis and characterization of CaO/CaCO3 from quail eggshell waste by solid state reaction process, AIP Conference Proceedings **2120** (2019).

[78] N. Tangboriboon, R. Kunanuruksapong, A. Sirivat, R. Kunanuruksapong and A. Sirivat, Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination, Mater. Sci. Pol. **30** (2012) 313–322.

[79] L. Habte, N. Shiferaw, D. Mulatu, T. Thenepalli, R. Chilakala, & J.W. Ahn, Synthesis of nano-calcium oxide from waste eggshell by sol-gel method, Sustainability **11** (11) (2019) 3196.

[80] R. Choudhary, S. Koppala, & S. Swamiappan, Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis, Journal of Asian Ceramic Societies **3** (2) (2015) 173-177.

[81] M.S. Hossain, S.A. Jahan, & S. Ahmed, Crystallographic characterization of bio-waste material originated CaCO3, green-synthesized CaO and Ca (OH) 2, Results in Chemistry **5** (2023) 100822.

[82] T. Liu, Y. Zhu, X. Zhang, T. Zhang, T. Zhang, X. Li, Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method, Materials Letters **64** (2010) 2575-2577.

[83] E. Ferraz, J.A.F. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, F. Rocha, Recycling waste seashells to produce calcitic lime: Characterization and wet slaking reactivity, Waste. Biomass. Valoriz. **10** (2019) 2397-2414.

[84] A. Roy, J. Bhattacharya, Microwave-assisted synthesis and characterization of CaO nanoparticles, International Journal of Nanoscience **10** (2011) 413.

[85] F. Sahnoune, préparation de matériaux thermiques kaolin - alumine et étude de l'effet des additifs sur leure propiétés électriques,thermiques et mécaniques, These Doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF 1, 2008.

[86] أ. رغادي، دراسة آلية و حركية كل من التلبيد و التحولات الطورية لمواد حرارية قاعدتها أكسيد الزركونيوم و الجبيسيت مع إضافة الكاولان المحلية، أطروحة دكتوراه، جامعة محمد بوضياف، المسيلة، 2018.

[87] Y.X. Pang, X. Bao, Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (10) (2003) 1697–1704.

[88] W. Xia, J. Chang, Preparation and the phase transfor-mation behavior of amorphous mesoporous calcium silicate, Micropor Mesopore Mat.**108** (2008) 345–351.

[89] U. Anjaneyulu, S. Sasikumar, Bioactive nanocrystallinewollastonite synthesized by sol-gel combustion method by using eggshell waste as calcium source, Bull. Mater. Sci. **37** (2014) 207–212.

[90] L. Meiszterics, H. Rosta, J. Peterlik, S. Rohonczy, P. Kubuki, K. Henits, Sinko, Structural characterization of gel-derived calcium silicate systems, J. Phys. Chem. **114** (2010) 10403–10411.

[91] X. Liu, C. Ding, Z. Wang, Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid, Biomaterials **22** (2001) 2007–2012.

[92] T.V. Vakalova, N.P. Karionova, V.M. Pogrebenkov, V.I. Vereshchagin, & V.V. Gorbatenko, Features of solid phase synthesis of wollastonite from natural and technogenic raw material, Refractories and Industrial Ceramics **51** (2010) 295-301.

[93] س. شحلاط، تحضير و دراسة الخزفيات الحيوية المكونة أساسا من الولسطانيت، أطروحة دكتوراه، جامعة المنتوري، قسنطينة، 2013.

[94] X. Liu, C. Ding, P.K. Chu, Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids, Biomaterials **25** (2004) 1755–1761.

[95] C. Wu, Y. Ramaswamy, A. Soeparto, H. Zreiqat, Incorporation of titanium into calcium silicate improved their chemical stability and biological properties, J. Biomed. Mater. Res. A **86** (2) (2008) 402–10.

[96] A. El-Ghannam, P. Ducheyne, I.M. Shapiro, Formation of surface reaction products on bioactive glass and their effects on the expression of the osteoblastic phenotype and the deposition of mineralized extracellular matrix, Biomaterials **18** (4) (1997) 295–303.

[97] H.J.M. Ridzwan, H. Ismail, M.A.A. Hamid, & H. Mohamad, A comparative study on physico-mechanical and bioactivity properties of β-wollastonite derived from rice husk ash and calcined limestone drying through freeze-dried and incubator technique, Journal of the Australian Ceramic Society **57** (2021) 755-766.

[98] S. Maeno, Y. Niki, H. Matsumoto, H. Morioka, T. Yatabe, A. Funayama, & J. Tanaka, The effect of calcium ion concentration on osteoblast viability, proliferation and differentiation in monolayer and 3D culture, Biomaterials **26** (23) (2005) 4847-4855.

[99] S. Aarthy, D. Thenmuhil, G. Dharunya, P. Manohar, Exploring the effect of sintering temperature on naturally derived hydroxyapatite for bio-medical applications, Journal of Materials Science: Materials in Medicine **30** (2019) 1–11.

[100] D. Verma, K. Katti, D. Katti, Experimental investigation of interfaces in hydroxyapatite/polyacrylic acid/polycaprolactone composites using photoacoustic FTIR spectroscopy, J. Biomed. Mater. Res. A. **77** (1) (2006) 59–66.

[101] L. D. A. Cavalcante, L. S. Ribeiro, M. L. Takeno, P. T. P. Aum, Y. K. P. G. Aum, J. C. S. Andrade, Chlorapatite derived from fish scales, Materials **13** (5) (2020) 1129.

[102] G. Ulian, D. Moro, G. Valdrè, Hydroxylapatite and related minerals in bone and dental tissues: structural, spectroscopic and mechanical properties from a computational perspective, Biomolecules **11** (5) (2021) 728.

[103] B. Mihailova, B. Kolev, C. Balarew, E. Dyulgerova, L. Konstantinov, Vibration spectroscopy study of hydrolyzed precursors for sintering calcium phosphate bio-ceramics, Journal of materials science **36** (2001) 4291–4297.

[104] A. C. Tas, Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, J. Eur. Ceram. Soc. **20** (14-15) (2000) 2389–2394.

[105] E. Kontonasaki, T. Zorba, L. Papadopoulou, E. Pavlidou, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, P. Koidis, Hydroxy carbonate apatite formation on particulate bioglass in vitro as a function of time, Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography **37** (11) (2002) 1165–1171.