



الجمهورية العربية السورية
الجامعة العربية السورية
جامعة أم القرى
جامعة أم القرى
جامعة أم القرى



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي التبسي - تبسة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

العنوان

دراسة تشكل الأباتيت على سطح الديوبسايد

من طرف:

بن مهنية أنفال

أمام اللجنة المناقشة:

رئيس	جامعة تبسة	أستاذ تعليم عالي	شمام فيصل
مؤطر	جامعة تبسة	أستاذ محاضر - أ -	زواي سهيلة
ممتحن	جامعة تبسة	أستاذ محاضر - ب -	منصوري محمد الهادي

تاريخ المناقشة: 15/06/2023

التقدير:

العلامة:



الملخص:

تم في هذه الدراسة تحضير الديويسايد ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) بطريقة التليد من المواد الأولية الصلبة انطلاقاً من مادة محلية (الدولوميت $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) وأخرى مخبرية (أكسيد السيليسيوم SiO_2) عند 1250°C لمدة 2h.

وقد انتهجنا طريقتين مختلفتين لتحضير العينات (من دون إضافة وإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم)، وبعد التحضير تمت معالجة العينات في المجال $200\mu\text{m} \leq$ لإختبار فعالية النشاط الحيوي للديويسايد، عن طريق غمس حبيبات $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ في سائل الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية متباينة، بغرض تتبع تنوي ونمو الهيدروكسيد-أباتيت (HA) على سطح هذه العينات، ودراسة تأثير نسبة الإضافة على خصائصها الحيوية وذلك بتتبع تغير كل من تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} ودرجة الحموضة خلال فترات الغمس (4 ساعات، 1، 4، 7 و 11 يوم) وكذا التركيب الكيميائي لها من خلال التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). حيث أشارت نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم ودرجة الحموضة إلى الإنحلال الجزئي لحبيبات الديويسايد دون إضافة وإضافة 0.5% من Na_2CO_3 وهذا عند بداية الغمس، وقد أثبتت الإضافة فعاليتها بالنسبة للترسيب فقد كان أسبق مقارنة بالعينات دون إضافة، لتتشكل في الأخير طبقة من كربونات الهيدروكسيد-أباتيت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(6-\text{X})(\text{CO}_3)_\text{X}(\text{OH})_{2-\text{X}})$ على سطح العينات وهذا وفق نتائج التحليل باستخدام FTIR.

وعليه فالنتائج المتحصل عليها تشير إلى أن الديويسايد المحضر له القدرة على تشكيل طبقة الأباتيت المكرن CHA والتي يمكنها تحفيز النمو الذاتي للنسيج العظمي، وهذا خلال فترات زمنية مبكرة للعينات دون إضافة وبأكثر فعالية بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 ، مما يرجح إمكانية اعتماده كمادة نشطة حيويًا.

الكلمات المفتاحية:

الديويسايد، الدولوميت، أكسيد السيليسيوم SiO_2 ، التليد، كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، سائل الجسم المقلد SBF، كربونات الهيدروكسيد-أباتيت CHA، نشط حيويًا

Résumé:

Dans cette étude, le diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) a été préparé par la méthode de frittage à partir de matériaux solides locaux (**dolomite** $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) et d'autres préparés aux laboratoires (**dioxyde de silicium** SiO_2) à **1250 °C** pendant **2 heures**.

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour préparer les échantillons (sans ajout et avec l'ajout de **0.5%** de carbonates de sodium). Après la préparation, les échantillons ont été homogénéisés dans la gamme de taille de $\leq 200 \mu\text{m}$ pour tester l'activité biologique du diopside en immergeant les grains de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ dans un liquide simulateur de fluide corporel (**SBF**) pendant des durées variables afin de suivre la formation et la croissance d'hydroxyapatite (**HA**) à la surface de ces échantillons. L'objectif était d'étudier l'effet de la proportion d'ajout sur leurs propriétés biologiques en suivant les variations de concentration en ions de calcium (Ca^{+2}) et de pH pendant les périodes d'immersion (**4 heures, 1, 4, 7 et 11 jours**), ainsi que leur composition chimique par analyse **IRTF** (infrarouge à transformée de Fourier). Les résultats ont montré que la concentration en ions calcium et le pH ont indiqué une dissolution partielle des grains de diopside sans ajout et avec l'ajout de **0.5%** de Na_2CO_3 dès le début de l'immersion.

L'ajout s'est avéré efficace en favorisant le dépôt, ce qui a conduit à la formation d'une couche de carbonate d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(6\text{-X})(\text{CO}_3)_X(\text{OH})_{2\text{-X}}$) à la surface des échantillons, comme le confirment les résultats de l'analyse **IRTF**.

Par conséquent, les résultats obtenus indiquent que le diopside préparé a la capacité de former une couche d'apatite carbonatée (**HAC**) qui peut stimuler la croissance osseuse autonome, en particulier pour les échantillons sans ajout et plus efficacement avec l'ajout de **0.5%** de Na_2CO_3 , ce qui suggère sa potentielle utilisation en tant que matériau actif sur le plan biologique.

Les mots clés :

Diopside, Oxyde de silicium SiO_2 , Frittage, Carbonate de sodium Na_2CO_3 , Fluide Corporel Simulé **SBF**, Hydroxyapatite Carbonatée **CHA**, Bioactive

Abstract:

In this study, diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) was prepared by the sintering method from local solid materials (**dolomite** $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) and other laboratory materials (**silicon dioxide** SiO_2) at 1250°C for **2 hours**.

Two different methods were used to prepare the samples (without addition and with the addition of **0.5%** sodium carbonates). After preparation, the samples were homogenized in the size range of $\leq 200\ \mu\text{m}$ to test the biological activity of diopside by immersing the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ grains in a simulated body fluid (**SBF**) liquid for various durations to monitor the formation and growth of hydroxyapatite (**HA**) on the surface of these samples. The aim was to study the effect of the addition proportion on their biological properties by monitoring changes in calcium ion (Ca^{2+}) concentration and pH during the immersion periods (**4 hours, 1, 4, 7, and 11 days**), as well as their chemical composition through Fourier-transform infrared (**FTIR**) analysis. The results showed that the concentration of calcium ions and pH exhibited partial dissolution of the diopside grains without addition and with the addition of **0.5% Na_2CO_3** from the beginning of immersion.

The addition proved to be effective in promoting deposition, leading to the formation of a layer of carbonate hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(6-\text{X})(\text{CO}_3)_\text{X}(\text{OH})_{2-\text{X}}$) on the surface of the samples, as confirmed by the **FTIR** analysis results. Therefore, the obtained results indicate that the prepared diopside has the ability to form a layer of carbonated apatite (**CHA**) that can stimulate autonomous bone growth, particularly for samples without addition and more effectively with the addition of **0.5% Na_2CO_3** , suggesting its potential use as a biologically active material.

Key words :

Diopside, Silicon Oxide SiO_2 , Sintering, Sodium Carbonate Na_2CO_3 , Simulated Body Fluid **SBF**, Apatite Hydroxide Carbonate **CHA**, Bioactive

القرآن عاشق

هذا من فضل ربي

أهدي ثمرة جهدي إلى من قال فيهما عز وجل: "واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا"

والدي العزيز

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار.. إلى من علمني العطاء دون انتظار.. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار.. إلى من أوقد الشمعة الأولى التي أضاءت لي طريق الحياة وكان له الفضل في بلوغي التعليم العالي. أطال الله عمره

أمي الحبيبة

إلى صاحبة القلب الكبير النابض بالعطف والحنان حفظها الله ومد في عمرها، إلى بسمة الحياة وبهجتها، من كانت دعواتها الخالصة سر كل نجاحاتي

إلى ركانز نجاحي، إلى من كان لهما بالغ الأثر في تذليل كثير من العقبات والصعاب، إلى من كانوا لي سندا ومثالا يحتذى، أختاي العزيزتين **أميرة ورحمة** وأخي الغالي **لتمان**، حفظهم الله وأسعدهم

إلى البرعمين الصغيرين ابن أختي **رائد أمين** وابن خالي **أحمد** أنبتهم الله نباتا حسنا

إلى زوج أختي **هيثم محمد** جزاه الله خيرا

إلى رفيقتي في هذا العمل **فارس أسماء**، على الخير التقينا وعليه نفترق، لك مني أطيب التحيات وأخلص الأمنيات

إلى صديقة القلب والروح **صوربة زرمات**

إلى كل من ملأ قلبي ولم يسعه قلبي إلى هؤلاء المميزين أهدى ثمرة جهدي

شكراً وتقديراً للمائة سنة

الحمد لله وكفى، والصلاة والسلام على نبيه المصطفى، وعلى آله وصحبه الذين
اجتبي، وعلى من بهديه اهتدى وبسنته اقتدى ولأثره اقتفى

الحمد لله على نعمة التوفيق أن يسر لي كرماً منه، انجاز هذا العمل المتواضع،
فاتممت جهودي بفضل مذكرة تخرج، أسأله عزوجل أن ينفع بها وأن تلقى القبول
والرضى

اتباعاً لقوله تعالى " لنن شكرتم لأزيدنكم " لايسعني إلا أن أتقدم بجزيل الشكر
والإمتنان، أقراراً مني بالجميل والعرفان إلى الأستاذة " زولي سميلة " أستاذة محاضر -أ-
بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي -
تبسة - على اقتراحها لموضوع البحث و إشرافها عليه و تتبعها المستمر و نصائحها
القيمة لي و تفانيها في سبيل الوصول إلى أحسن النتائج و اشكرها على صبرها معي
لإتمام هذا العمل.

كما أتقدم بشكري الخالص إلى الأستاذ " همام هيجل " أستاذة تعليم عالي بقسم علوم
المادة كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة - على
تقبله ترؤس لجنة المناقشة .

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ " منصور محمد الهادي " أستاذة محاضر - ب-
بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة بقسم علوم المادة كلية علوم الدقيقة و علوم
الطبيعة و الحياة جامعة العربي التبسي - تبسة - على موافقته على المشاركة كعضو
ممتحن في لجنة المناقشة .

وأخيراً أتقدم بالشكر و العرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث.



الفهرس:

I.....	قائمة الأشكال
III.....	قائمة الجداول
IV.....	قائمة الرموز
01.....	مدخل عام

الفصل الأول: دراسة مرجعية حول الخزفيات والخزفيات الحيوية وتحضير الديوبسايد

03	1-I عموميات حول الخزفيات
03.....	1-1-I تعريف الخزفيات
03.....	2-1-I الخصائص العامة للخزفيات
05	3-1-I أنواع الخزفيات
06	2-I دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية
06	1-2-I تعريف الخزفيات الحيوية
06	2-2-I شروط اختيار الخزفيات الحيوية
07	3-2-I تصنيف الخزفيات الحيوية
09	4-2-I الهيدروكسيد-أباتيت
09	1- خصائص عامة حول الهيدروكسيد-أباتيت
12	2- آلية الالتصاق بين النسيج الحي والمادة
13	5-2-I التطبيقات الطبية للخزفيات الحيوية
15	3-I دراسة مرجعية حول الديوبسايد
15	1-3-I تعريف الديوبسايد
15	2-3-I خصائص الديوبسايد
18	3-3-I طرق تحضير مركب الديوبسايد
19	1- طريقة محلول هلام (gel-sol)
21.....	4-3-I الخصائص الحيوية للديوبسايد

22	4-I دراسة مرجعية حول التلييد
22	1-4-I تعريف التلييد
23	2-4-I أنواع التلييد
23	3-4-I آلية التلييد بوجود الطور السائل
24	4-4-I القوى المحركة لعملية التلييد

الفصل الثاني: الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

25	1-II الطرق التجريبية
25	1-1-II المواد الأولية
25	1- الدولوميت
25	1-1 خصائص عامة حول الدولوميت
29	2-1 تحضير الدولوما
29	أ- كلسنة الدولوميت
30	ب- هدرتة الدولوما
32	2- أكسيد السيليسيوم
33	3- الإضافة: كربونات الصوديوم
34	2-1-II الدراسة التجريبية المتبعة
34	1- تحضير الديوبسايد
36	2- تحضير سائل الجسم المقلد
37	3- تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد
37	2-II أهم الأجهزة المستعملة
37	1-2-II الأفران الكهربائية (electric ovens)
38	2-2-II جهاز السحق (crushing device)
38	3-2-II الضاغطة الميكانيكية (mechanical compactor)
39	4-2-II الميزان (Balance)
39	5-2-II الغربال (Sieve)
39	6-2-II المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية (Magnetic heater)

- 40.....II-2-7 جهاز قياس درجة الحموضة (pH Meter).....
- 40.....II-2-8 الحاضنة الكهربائية (Etuve).....
- 41.....II-2-9 جهاز البالمر.....
- 41.....II-2-10 جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).....
- 42.....II-2-11 جهاز قياس تركيز الأيونات.....

الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها

- 43.....III-1 دراسة تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد.....
- 441- نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد للعينة من دون إضافة.....
- 45.....2- نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد للعينة المحضرة بإضافة 0.5% من Na_2CO_3
- 45.....3- تحليل ومناقشة نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد.....
- 47.....4- الاستنتاج.....
- 50.....III-2 دراسة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد.....
- 50.....1- نتائج تغير درجة الحموضة للعينة من دون إضافة.....
- 51.....2- نتائج تغير درجة الحموضة للعينة المحضرة بإضافة 0.5% من Na_2CO_3
- 52.....3- تحليل ومناقشة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد.....
- 53.....4- الاستنتاج.....
- 56.....III-3 دراسة تغير التركيب الكيميائي (التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR) بعد الغمس في SBF.....
- 56.....1- نتائج التركيب الكيميائي للعينة من دون إضافة بعد الغمس في SBF.....
- 56.....2- نتائج التركيب الكيميائي للعينة المحضرة بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 بعد الغمس في SBF.....
- 57.....3- الاستنتاج.....
- 61.....خلاصة عامة.....
- 62.....المراجع.....

قائمة الأشكال:

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
1-I	منحنى الشد والتشوه للمواد الخزفية والمعادن	05
2-I	لوحة حرقة "osteosynthesis" مرممة	06
3-I	اسقاط بنية الهيدروكسيد-أباتيت على المستوي (001)	10
4-I	منحنى FTIR لهيدروكسيد-أباتيت مكرين عند درجات حرارة مختلفة من الكلسنة (600,800,1000 °C)	11
5-I	مراحل الإستجابة البيولوجية (إعادة تشكل العظم)	13
6-I	زراعة الأسنان بالمواد البديلة	14
7-I	ترميم العظام (بدائل المفاصل)	14
8-I	علاج الخلايا السرطانية بالحبوب الحرارية المغناطيسية	14
9-I	الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام MgO-CaO-SiO ₂ مع توضيح منطقة الديوبسايد	15
10-I	البنية الذرية للديوبسايد	16
11-I	نتائج التحليل بواسطة FTIR لعينة مستخرجة من الطبيعة	17
12-I	التحليل الطيفي لعينة الديوبسايد المحضرة قبل وبعد غمسها في سائل الجسم المقلد لمدة 14 يوم	20
13-I	تأثير زمن غمس عينات الديوبسايد على pH سائل الجسم المقلد	21
14-I	رسم تخطيطي لآلية التليد بوجود الطور السائل	24
1-II	الرسم البياني لاتزان الأطوار للنظام MgCO ₃ .CaCO ₃ .FeCO ₃ مع توضيح منطقة الدولوميت CaMg(CO ₃) ₂	26
2-II	البنية البلورية للدولوميت	27
3-II	طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت	28
4-II	منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينات الدولوميت المحلي	29
5-II	نتائج انعراج الأشعة السينية XRD لمسحوق الدولوما	30
6-II	نتائج XRD لمسحوق الدولوما عالي الهدرته	30
7-II	البنية الذرية لأكسيد السيليسيوم	32
8-II	طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي	33
9-II	البنية البلورية لكربونات الصوديوم	33
10-II	فرن Feredi Firman	38
11-II	الهاون المستعمل في السحق اليدوي	38
12-II	ضاغطة ميكانيكية من نوع Specac	38
13-II	ميزان من نوع SHIMADZU AUW 220D	39
14-II	الغربال	39
15-II	المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية	40
16-II	جهاز قياس درجة الحموضة	40
17-II	الحاضنة الكهربائية	40
18-II	جهاز بالمر	41
19-II	جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR	42
20-II	جهاز المعايرة	42
1-III	تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca ²⁺ بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات دون إضافة	48

48	تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{2+} بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	2-III
49	مقارنة تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{2+} بدلالة زمن الغمس في SBF للعيينة المحضرة دون إضافة وإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	3-III
54	تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعيينة من دون إضافة	4-III
54	تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعيينة المحضرة بعد إضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	5-III
55	مقارنة تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعيينة المحضرة دون إضافة وإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	6-III
58	منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعيينة ديوبسايد دون إضافة والمليدة عند $1250^{\circ}C$ بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم	7-III
58	منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعيينة ديوبسايد محضرة بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم ومليدة عند $1250^{\circ}C$ بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم	8-III
59	مقارنة نتائج التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعيينة المحضرة دون إضافة وإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم	9-III
60	مخطط توضيحي لمراحل التفاعل ديوبسايد - سائل الجسم المقلد (SBF): (a) من دون إضافة و (b) بعد إضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	10-III

قائمة الجداول:

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
1-I	طاقات الربط لبعض المركبات	03
2-I	نسبة الرابطة الأيونية والتكافؤية والفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات	04
3-I	درجة انصهار بعض الخزفيات	04
4-I	ثابت العزل ϵ_r لبعض المواد الخزفية	05
5-I	الخصائص الميكانيكية للعظم وبعض الخزفيات الحيوية	07
6-I	مواضع القمم لطيف FTIR لبعض CHA المترسبة عند درجات حرارة مختلفة	11
7-I	بعض أطوال الموجات الفعالة (الامتصة) لعينة ديوبسايد والمجموعات الكيميائية المناسبة لها	17
8-I	بعض الخصائص الفيزيائية لعينات ديوبسايد محضرة من بإعتماد طرق تحضير ومواد أولية مختلفة	18
9-I	تركيز الأيونات في كل من سائل الجسم المقلد وبلازما الدم	22
1-II	بعض خصائص حجر الدولوميت المستخلص من ضواحي مدينة باتنة (منطقة مروانة)	28
2-II	التركيب الكيميائي للدولوميت المستخدم	29
3-II	بعض الاختلافات بين البنى البلورية للسليكا	32
4-II	المركبات اللازمة لتحضير سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين	36
1-III	نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	44
2-III	نتائج قياس درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم	50
المخطط-1	مراحل تحضير الديوبسايد انطلاقاً من النفايات الطبيعية (رماد قشر الأرز وقشر البيض) بطريقة محلول هلام من طرف الباحث بلاكورثي وزملاؤه	19
المخطط-2	مختلف أنواع التليبد	23
المخطط-1	مراحل تحضير الدولوما	31
المخطط-2	المراحل المتبعة لتحضير ديوبسايد من دون إضافة و بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم Na_2CO_3	35
المخطط-3	مراحل تحضير سائل الجسم المقلد	36
المخطط-4	مراحل تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد	37
المدرج-1	الدوبانية ونسبة Ca/p عند $25^\circ C$ لبعض مركبات فوسفات الكالسيوم	08

قائمة الرموز:

اسم الرمز	الرمز
كربونات الهيدروكسيد-أباتيت	CHA
درجة الحرارة	T
درجة مئوية	°C
سائل الجسم المقلد	SBF
التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه	FTIR
درجة الحموضة	pH
ثابت العزل	ϵ_r
مقاومة الشد	σ_f
صلادة فيكرز	Hv
معامل الصلابة	k_{ic}
معامل يونغ	E
مقاومة الشد	σ_c
Amorphous calcium phosphate فوسفات الكالسيوم اللابلوري $Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$, $n = 3-4.5$; 15-20% H ₂ O	ACP
α-Tricalcium phosphate (α-Ca₃(PO₄)₂) α -فوسفات الكالسيوم الثلاثي	α -TCP
β-Tricalcium phosphate (β-Ca₃(PO₄)₂) β -فوسفات الكالسيوم الثلاثي	β -TCP
Hydroxyapatite هيدروكسيد-أباتيت	HA
Fluorapatite فلورو-أباتيت	FA
الكتلة الحجمية النسبية	% ρ
الكتلة الحجمية التجريبية	ρ_{exp}
الكتلة الحجمية النظرية	ρ_{the}



مدرخل عام



مدخل عام

مرت الحياة البشرية بمراحل عديدة و تعاقبت الحضارات المختلفة في تنافس رهيب لتشبع رغبة هذا الكائن الطموح في التميز، وخلال هذه الرحلة الطويلة منذ خلق سيدنا آدم إلى وقتنا هذا كان للإنسان مع الطبيعة حقائق مرحلية تنتهي لتحل محلها أخرى، لتبقى حقيقة الإنسان مع الخزف هي الوحيدة التي ترافقه منذ خلقه إلى يومنا هذا.

قال تعالى: " ولقد خلقنا الإنسان من سلالة من طين ".

الآية 12 من سورة المؤمنون

وقد روي عن أبي هريرة رضي الله عنه أن رسول الله ﷺ قال : " إِنَّ اللَّهَ خَلَقَ آدَمَ مِنْ تَرَابٍ، ثُمَّ جَعَلَهُ طِينًا، ثُمَّ تَرَكَهُ، حَتَّى إِذَا كَانَ حَمًا مَسْنُونًا خَلَقَهُ اللَّهُ وَصَوَّرَهُ، ثُمَّ تَرَكَهُ، حَتَّى إِذَا كَانَ صَلْصَالًا كَالْفَخَّارِ ".

وتعني أن الله خلق الإنسان من المواد الأساسية التي تتكون منها الأرض، والتي يعد الطين جزءا منها، لما له أهمية من حيث خصائصه الفيزيائية والكيميائية وتحمله لكافة الظروف الطبيعية، مما جعل الإنسان مقبلا على استخدامه في كافة احتياجاته اليومية (كالبناء والأواني الفخارية...)، حيث دام استخدامه فترة من الزمن إلى القرن العشرين، أين اكتشفت الخصائص الفريدة لمادة الخزف التي لا يمكن للمعادن والمواد العضوية أن تمتلكها.

ومن ثم بدأ الإنسان في أبحاثه لدراسة علم الخزفيات إذ أن هذا العلم لم يعد يقتصر على المفاهيم الشائعة التقليدية وإنما أصبح أكثر تطورا، مما أدى إلى توسيع مجالات استعمال الخزفيات في التكنولوجيات الحديثة، حيث اقتحمت منتجاتها مختلف الميادين الصناعية والتي نذكر من بينها على سبيل المثال لا الحصر: منتجات كهربائية و منتجات بيئية تخص تصفية المياه [1,2] ومنتجات خزفية حيوية [3,4] والتي تعد الأحدث في هذا المجال، لما لها من قدرة تفاعلية مع جسم الكائن الحي كالمواد المستخدمة في عملية الزراعة بغرض إصلاح أو استبدال الأجزاء المتضررة مثل الورك والأسنان والركبة ولمعالجة أمراض الالتهاب ماحول السن بالإضافة لإعادة بناء الفك أو كحشو عظمي بعد جراحة الأورام [5]. من أهم هذه المواد والمستخدمة صناعيا بعض الخزفيات الزجاجية والولسطانيت والهيدروكسيدأباتيت والديوبسايد التي تلتصق ذاتيا مع العظم.

ينتمي هذا الأخير (**Diopside**) ذي الصيغة الكيميائية $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ لمجموعة مواد سيليكات الكالسيوم ذات الخصائص الحيوية الجيدة، والتي أهلته للإستخدام في المجال الطبي لقدرته العالية على اكتساب بنية و تركيبة الهيدروكسيد-أباتت عند زراعته داخل جسم الكائن الحي، و كذا إمكانية تشكيل طبقة من الأباتيت خارج الجسم (خلال الغمس في سائل الجسم المقلد)، كما يمتلك الديوبسايد خصائص فيزيائية جيدة متمثلة أساسا في الصلادة ومقاومة الشد.

وعليه فإن الهدف الأساسي من هذا البحث هو تحضير مركب الديوبسايد انطلاقا من مواد أولية محلية، باستخدام طريقة التليبد من المواد الأولية الصلبة، ودراسة تشكل الأباتيت على سطحه، ثم دراسة تأثير إضافة نسبة **0.5%** من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) على الخصائص الحيوية له بدلالة زمن الغمس بتتبع كل من تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد و درجة حموضته وكذا التركيب الكيميائي للعينات بواسطة التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوربييه **FTIR**.

ولتحقيق هذه الدراسة الشاملة تم تقسيم هذا البحث إلى ثلاثة فصول على النحو التالي :

الفصل الأول: يشتمل على دراسة مرجعية قسمت إلى ثلاثة أجزاء حيث خصصنا الجزء الأول منه لدراسة عامة حول الخزفيات والخزفيات الحيوية من حيث التعريف بها و التطرق إلى أهم خصائصها. والجزء الثاني لعموميات حول الديوبسايد و كذا التعرف على مختلف مراحل تحضير هذا المركب، أما الجزء الثالث والآخر فخصصناه لدراسة مرجعية حول التليبد.

الفصل الثاني: تطرقنا خلال هذا الفصل للمواد الأولية المستخدمة في تحضير مركب الديوبسايد والطرق التجريبية المتبعة لذلك، و كذلك طرق التحليل والأجهزة المستعملة في هذا البحث.

الفصل الثالث: تم خلاله عرض أهم النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

الفصل الأول:

دراسة مرجعية حول الترفيف والتريفيف

الطوبىة وتخصير الدرر بساير



I- دراسة مرجعية حول الخزفيات و الخزفيات الحيوية

و تحضير الديوبسايد

I-1-1 عموميات حول الخزفيات :

I-1-1-1 تعريف الخزفيات:

إن لكلمة خزفيات (ceramics) جذور إغريقية تتمثل في **Keramos** وتعني فخار [6]، تعرف من الناحية التقليدية بفن صناعة الفخار الذي يعتمد على خاصية تحويل المواد الأولية ذات الطبيعة الصلصالية أو الغضارية عند مزجها بكمية من الماء إلى عجينة بلاستيكية سهلة التشكيل، تصبح ذات بنية صلبة وصلبة بعد تسخينها عند درجات حرارة عالية نسبياً، أما حديثاً ومع تطور هذه الصناعة تم توسيع هذا المعنى حسب الجمعية البريطانية للخزفيات (1979م) بأنها مادة صلبة لاهي معدنية ولا هي عضوية، يتحصل عليها غالباً بالمعالجة الحرارية التي تحسن من خصائصها [7].

I-1-2 الخصائص العامة للخزفيات:

إن لخصائص الخزفيات دور فعال في تحديد سلوك هذه المواد وتفاعلها مع الوسط الخارجي، وتتلخص في :

- الخصائص الكيميائية

تعتبر الرابطة الكيميائية المسؤولة عن تماسك المواد، وتلعب دوراً أساسياً في تحديد خصائصها وتصنيفها (الجدول I-1) [8] فتتميز الخزفيات عن باقي المواد الصلبة بمقاومتها الحرارية والكيميائية العالية، ويرجع ذلك أساساً إلى متانة روابطها [7]، التي تكون إما ذات طبيعة أيونية (الفرق في الكهروسالبية كبير) أو تكافؤية (الفرق في الكهروسالبية ضعيف)، وفي بعض الأحيان تجمع الرابطين معا بنسب مختلفة (الجدول I-2) [9].

الجدول I-1 طاقات الربط لبعض المركبات [8].

C-C	B-N	Si-O	Si-Si	Si-C	الرابطة
3.60	4.55	4.60	2.30	3.38	الطاقة (ev)

الجدول 2-I نسبة الرابطة الأيونية و التكافؤية و الفرق في الكهروسلبية لبعض الخزفيات [9].

SiC	Si ₃ N ₄	AlN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	LiF	المركب:
0.65	1.14	1.43	1.54	1.83	2.11	2.13	3	الفرق في الكهروسلبية:
0.30	0.64	0.61	0.63	0.72	0.73	0.73	0.89	النسبة الأيونية:
0.70	0.36	0.39	0.37	0.28	0.27	0.27	0.11	النسبة التكافؤية:

- الخصائص الحرارية

أ- درجة الإنصهار:

يمكن إستعمال الخزفيات كعوازل حرارية بالرغم أنها لا تتحمل الإجهادات الحرارية، وهذا راجع إلى ما ذكرناه سابقا عن قوة الرابطة الكيميائية لها والتي يترتب عنها استقرار الشبكة البلورية عند درجات حرارة عالية جدا قد تصل إلى أكثر من 2000°C، ويبين الجدول 3-I درجة انصهار بعض الخزفيات [10].

الجدول 3-I درجة انصهار بعض الخزفيات [10].

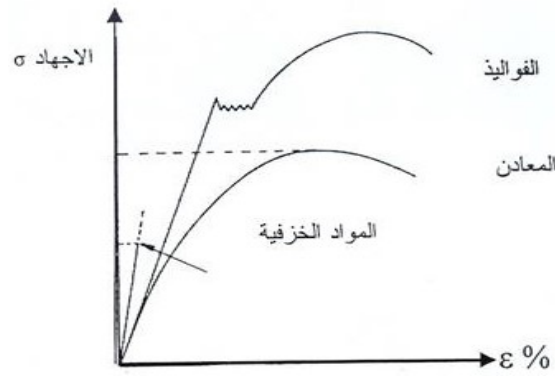
BaO-Al ₂ O ₃	CaO- CrO ₃	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	المركب
2000	2160	2600	2640	2070	درجة الانصهار (°C)

ب- الناقلية الحرارية:

بصفة عامة، تعتبر الخزفيات عازلة حرارياً و يرجع ذلك للغياب الشبه التام للإلكترونات الحرة، فالسبيل الوحيد لنقل الحرارة هو إهتزاز الشبكة البلورية [9].

- الخصائص الميكانيكية

توصف المواد الخزفية بأنها مواد قصفة (القوة اللازمة لخلق تشوه لدن في العينة أكبر من القوة اللازمة لكسرها) [11]، ومجال لدونة هذه المواد في درجات الحرارة العادية غائب مقارنة بالمعادن (الشكل-I-1) [12،13]. وذلك بسبب قوة رابقتها الكيميائية التي لا تسمح بانزلاق المستويات البلورية على بعضها البعض عند التأثير عليها ميكانيكيا كما في المعادن [11].



الشكل I-1 منحنى الشد و التشوه للمواد الخزفية و المعادن [13].

- الخصائص الكهربائية

إن الطبيعة المزدوجة للروابط (أيونية - تساهمية) جعلت جميع إلكترونات التكافؤ للعناصر المكونة للمركب تكون مقيدة، وعليه فإن الخزفيات بصفة عامة تعد نواقل رديئة للكهرباء أي عوازل كهربائية (الجدول I-4)، ومع ذلك تم تحديد خزفيات ذات طبيعة نصف ناقلة وفيرومغناطيسية وبيرومغناطيسية وفائقة الناقلية وهذا ضمن شروط محددة [9].

الجدول I-4 ثابت العزل ϵ_r لبعض المواد الخزفية [14].

المركب	أكسيد المغنيزيوم MgO	الألومينا Al ₂ O ₃	الزركونيا ZrO ₂	الميليت Al ₆ Si ₂ O ₁₃	الكورديريت Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
ثابت العزل ϵ_r	9.6	8.6-10.6	8.8	17-15	5.4-4.5

I-1-3 أنواع الخزفيات:

1- الخزفيات التقليدية:

يصنع الخزف التقليدي عادة من مواد أولية تتواجد في الطبيعة بوفرة وسهلة الإستخراج [9] مثل: الكاولان (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) والفيلسبات (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂). ويتضمن هذا النوع الصناعات الصلصالية والإسمنت [9].

2- الخزفيات التقنية (الحديثة):

تعرف الخزفيات الحديثة بأنها مركبات معدنية أو شبه معدنية، تم تصنيعها بسبب العيوب الموجودة في الخزفيات التقليدية مثل الشقوق والمسامات. أغلب هذه المركبات ثنائية (Al₂O₃، TiO₂، Si₃N₄، SiC، Al₂O₃) أو تركيب لعدة مركبات ثنائية مثل: الميليت (3Al₂O₃.2SiO₂) والكورديريت (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) والآنورثيت (CaO.Al₂O₃.2SiO₂)... الخ [15].

إن ماتقدم ذكره من تعريف وتصنيف للخزفيات ينطبق كذلك على مجموعة وجهت الأبحاث صوبها في مطلع القرن العشرين يطلق عليها تسمية "الخزفيات الحيوية" والتي ستكون موضوع دراستنا، حيث تمتلك خصائص فيزيو كيميائية لا تتوفر في غيرها من المواد العضوية والمعادن، كما تستمر الأبحاث لاكتشاف خزفيات أحدث ذات خصائص مميزة و مبهرة.

I-2- دراسة مرجعية حول الخزفيات الحيوية:

I-2-1 تعريف الخزفيات الحيوية (Bioceramics) :

تعرف الخزفيات الحيوية بأنها مواد غير حية طبيعية أوإصطناعية تستخدم لمتطلبات طبية معينة[16]، كاستبدال أوإصلاح أجزاء جسم الإنسان المتضررة بطريقة فعالة وآمنة، بناء على خصائصها الميكانيكية والحيوية المختلفة.

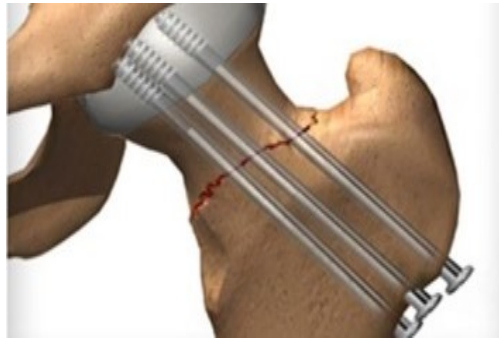
I-2-2 شروط اختيار الخزفيات الحيوية:

1- التوافق الحيوي:

وهوخاصية أساسية للخزفيات الحيوية، حيث تكون غير سامة وغير ضارة ولا تسبب أي رد فعل سلبي عند اتصالها بالنسيج الحي[17]، ويشير هذا التعريف ضمنا إلى أنه يجب أن يعرف رد فعل المادة بجوار النسيج المضيف.

2- الخصائص الميكانيكية:

تستخدم الخزفيات الحيوية كبدايل عظمية لتوفرها على خصائص ميكانيكية قريبة من التي يملكها العظم (الجدول I-5)، فعلى سبيل المثال في لوحة حرقفة "osteosynthesis"، نحتاج لمادة مستقرة ولها مقاومة جيدة[18] حيث يتم تثبيتها بشكل يتناسب مع شكل العظام للحفاظ على استقرارها وترميم الكسور الشديدة فيها (الشكل I-2).



الشكل I-2 لوحة حرقفة " osteosynthesis " مرمة.

الجدول I-5 الخصائص الميكانيكية للعظم و بعض الخزفيات الحيوية [19-21].

المراجع	مقاومة الشد σ_c (Mpa)	معامل $(MPa.m^{-1/2})$	معامل يونغ E (GPa)	صلادة فيكرز Hv (GPa)	مقاومة الشد σ_f (Mpa)	الخصائص المركب
[19]	-	5-6	380-410	23	595	الألومينا Al_2O_3
[19]	-	15	195-210	13	1000	الزركونيا ZrO_2
[19]	-	2	35	4.6	42	الزجاجيات الحيوية
[19]	-	2-12	7-25	-	50-150	العظم اللحائي
[19]	2-12	-	0.005-0.5	-	-	العظم الإسفنجي
[20]	-	-	-	4.0	300	مينا الأسنان
[21]	-	-	170	3.5	300	ديوبسايد ($1300^\circ C$)
[21]	-	-	47	-	110	HA ($1300^\circ C$)

3- مقاومة التآكل:

إن من أهم الآليات المسرعة لشيخوخة المواد هي التآكل الكيميائي، حيث يتسبب في تشكل قشرة مندهورة على سطح المواد، وقد بينت الدراسات المرجعية أنه يجب أن تكون للمواد الفعالة حيويًا مقاومة تآكل جيدة تؤهلها للتعايش مع جسم الإنسان لأطول مدة ممكنة. كما يجب أن تكون العناصر الناتجة عن تآكل هذه المواد بأقل كميات ممكنة لإصابة النسيج المجاور بالتسمم [18].

I-2-3 تصنيف الخزفيات الحيوية:

تضمن التطور التاريخي للخزفيات الحيوية ثلاثة أجيال [22] مصنفة تبعًا لآلية قبولها داخل النظام البيولوجي للكائن الحي:

• الجيل الأول : الخزفيات الخاملة حيويًا (Bioinertes):

تضم مجموعة المواد التي تثبت ميكانيكيًا داخل جسم الكائن الحي ذلك لأنها تلتقي قبولًا داخل الأنظمة البيولوجية [23] ولكن لا تتفاعل معها بالإيجاب أو السلب، وما يميز هذه المواد أنها ذات خصائص ميكانيكية جيدة، ومن أهمها الألومينا (Al_2O_3)، الزركونيا (ZrO_2) وكذلك أكسيد السيلكون (SiO_2). تستخدم هذه المواد على نطاق واسع في تصنيع الأجهزة الطبية والأسنان الإصطناعية والأجزاء البديلة للجسم.

• الجيل الثاني: الخزفيات النشطة حيويًا و الممتصة :

: الخزفيات الممتصة (Bioresorbables)

هي مواد تختفي بشكل تدريجي مع الوقت وتستبدل بالنسيج الجديد، وتكون عملية التجديد العظمي بها أسرع منه بالنسبة للمواد الفعالة حيويًا، حيث تمتص لتظهر في النهاية بشكل مشابه للعظم، من أهمها فوسفات الكالسيوم [17] الذي يتواجد على عدة أشكال تتميز عن بعضها البعض بنسبة الكالسيوم إلى الفوسفور (Ca/p) (المدرج I-1)، والتي بانخفاضها تزداد قابلية الذوبان، أي أن المركبات التي لها نسبة $(Ca/p < 1)$ ليست مناسبة للزرع بسبب قابلية ذوبانها العالية، وبالتالي يعتبر الهيدروكسيد-أباتيت HA والفلورو-أباتيت FA الأقرب للزرع، ولهذا السبب تم اختبارهم داخل الجسم الحي [24].

المدرج I-1 الذوبانية ونسبة Ca/p عند $25^{\circ}C$ لبعض مركبات فوسفات الكالسيوم.

Ca/p=1.2-2.2	ACP	25.6-32.8 mg/l
Ca/p=1.5	α -TCP	~2.5mg/l
Ca/p=1.5	β -TCP	~0.5mg/l
Ca/p=1.67	HA	~0.3mg/l
Ca/p=1.67	FA	~0.2mg/l

المواد النشطة أو الفعالة حيويًا (Bioactifs):

هي المواد التي يتم قبولها ذاتيًا داخل النظام البيولوجي للكائن الحي عند التفاعل معه [17]، من أهمها الهيدروكسيد-أباتيت HA (Hydroxyapatite) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ والولسطانيت (Wollastanite) $(CaSiO_3)$ والديكالسيوم سيليكات (SilicateCalcium) (Ca_2SiO_4) والديويسايد (Diopside) $(CaMgSi_2O_6)$ وهو موضوع الدراسة.

● الجيل الثالث: الخزفيات الحيوية المسامية (Porous bio-ceramics):

تنمو الخلايا الحية في مسامات المواد المزروعة وهذا نتيجة رفع مساحة تلامسها معها، ولهذا السبب يتم التعامل مع هذا النوع من الخزفيات لتنشيط النمو داخل جسم الكائن الحي مع شرط التثبيت لها. إذ تظهر هذه الأخيرة خصائص ميكانيكية أضعف من تلك التي تتمتع بها الخزفيات الممتصة، نتيجة وجود مسامات بحجم أكبر من $100\mu m$ وهذا ما يمنع استعمالها في المناطق الخاضعة لإجهادات ميكانيكية كبيرة [25].

I-2-4 الهيدروكسيد أباتيت:

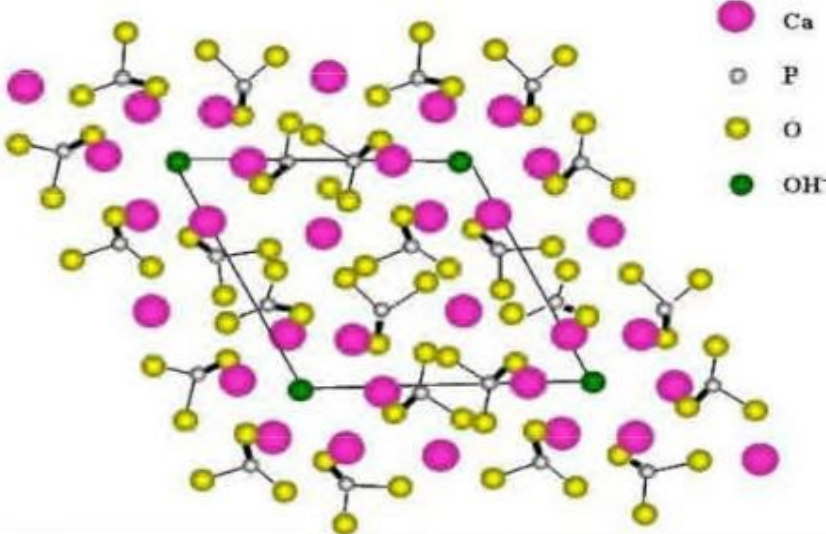
إن أصل كلمة هيدروكسيد-أباتيت إغريقي، وهي تتركب من جزئين "hydro" للدلالة على طبيعته الغنية بالماء وأباتيت مشتقة من الكلمة "apatao" وذلك للإيحاء على مظهرها الشبيه بالأحجار الكريمة [26].

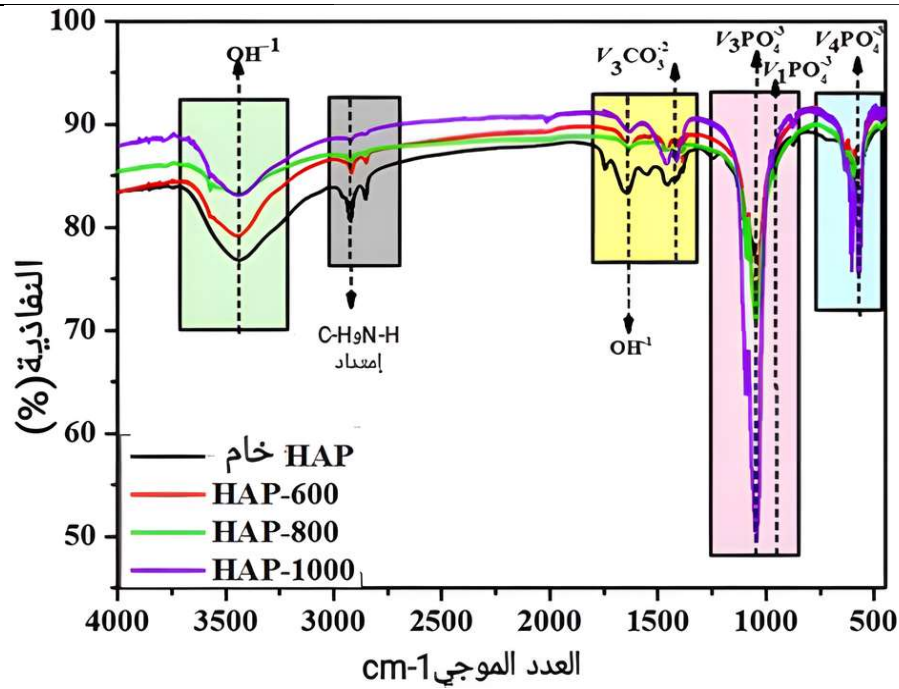
يعرف الهيدروكسيد أباتيت بمعدن العظام (mineral bone) ذلك لشغله 50% من حجمها و70% من وزنها [27]. وهو من أهم المواد الخزفية التي تتميز بقدرتها على التفاعل مع الأنسجة الحية و نمو الخلايا العظمية في الجسم بشكل جيد، ذلك لأنه لا ينحل كلياً في الوسط الفسيولوجي (تحت الشروط الطبيعية للوسط)، وهو في الحقيقة مستقر ترموديناميكياً عند درجة الحموضة الطبيعية للوسط المجاور، إلا أنه وجد أن الخصائص الميكانيكية له غير مناسبة لتحمل الثقل (لا تتجاوز مقاومة الشد له 35MPa وبإضافة نسبة 2% من الزركونيا وجد أنها تقارب 70MPa) الأمر المهم للتطبيقات ما رشحه بقوة للاستخدام في التغليف. إذ لاحظ دياشين ducheyne وزملاؤه سنة 1983م أن مسحوق الهيدروكسيد-أباتيت المستخدم في كسو المسامات المثقبة لزراعة معدنية يمكن أن يؤثر بشكل ملحوظ على نسبة وحيوية نمو العظم عليها وهذا بالمقارنة مع المعادن المثقبة من دون طلاء [28].

1- خصائص عامة حول الهيدروكسيد أباتيت:

يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي يمتلكها الهيدروكسيد أباتيت فيما يلي:

الصيغة الكيميائية	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
تصنيفه	الهيدروكسيد-أباتيت ينتمي إلى مجموعة الأباتيت، ويمكن أن تستبدل أيونات OH^- في هذا المركب بمجموعات مختلفة مثل الفلوريد والكلوريد أو الكربونات، فينتج عن ذلك الفليور-أباتيت، الكلور-أباتيت أو الكربون-أباتيت $.Ca_5(PO_4)_3 X (X = F, C, Cl)$
النظام البلوري	يتبلور الهيدروكسيد أباتيت في شكل بنية بلورية سداسية (system crystal hexagonal) (الشكل I-3) بأبعاد [29]: $c=6.881A^\circ$ و $a = b = 9.432A^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ C$ و $\gamma = 120^\circ C$

 <p>الشكل 3-I اسقاط بنية الهيدروكسيد-أباتيت على المستوي (001) [29].</p>	
[29]5Gpa	الصلادة المجهرية
[29] $\rho_{the}=3.165 \text{ g/cm}^3$	الكثافة النوعية
[29]1650°C	نقطة الإنصهار
[29] 1.64-1.65	معامل الإنكسار
<p>يكون مسحوق الهيدروكسيدأباتيت النقي أبيضاً، أما الموجود في الطبيعة فيمكن أن يكون بنياً أو أصفر أو أخضر[26].</p>	لونه
<p>قابل للذوبان بشكل طفيف في الماء، حيث أن ثابت الذوبان عند 37°C يقدر بـ 58.65، وهو سهل الذوبان في الحمض بينما من الصعب إذابته في القلويات [29].</p>	قابلية الذوبان
<p>يوضح الشكل 4-I نتائج التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) لهيدروكسيد-أباتيت مكرين مستخرج من عظام البقر، عند درجات حرارة مختلفة من الكلسنة (600،800،1000°C)، حيث يلاحظ ظهور شريط امتصاص عند (1023-1092cm⁻¹) يرجع إلى مجموعات الفوسفات ³⁻PO₄، أما القمم المنخفضة عند (1460-1520cm⁻¹) فتتوافق مع مجموعة الكربونات ²⁻CO₃، والشريط العريض بالقرب من 3525.94cm⁻¹ يرجع إلى مجموعة الهيدروكسيل ما يؤكد وجود الهيدروكسيد-أباتيت [30].</p>	التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)



الشكل-I-4 منحنى FTIR لهيدروكسيد-أباتيت مكرين (CHA) عند درجات حرارة مختلفة من الكلسنة (600, 800, 1000 °C) [30].

الجدول-I-6 مواضع القمم لطيف FTIR لبعض CHA المترسبة عند درجات حرارة مختلفة [31].

CO_3^{2-} ν_3 cm^{-1}	PO_4^{3-} ν_3 cm^{-1}	PO_4^{3-} ν_1 cm^{-1}	CO_3^{2-} ν_2 cm^{-1}
1574, 1557, 1534	1086, 1059	961	875
1488, 1454, 1420			
1557, 1456, 1418	1084, 1041	960	875
1557, 1539, 1419	1063, 1048	960	873
1505, 1489, 1473, 1457, 1434, 1419	1050, 1008	961	871
1505, 1488 < 1473 < 1457, 1434, 1419	1052	960	872
1488, 1456, 1419	1090, 1061	961	875
1488, 1456, 1419	1042	961	873
1473, 1456, 1419	1045	961	872
1473, 1457, 1419	1046	961	872
1455, 1419	1090, 1049	962	875
1455, 1419	1087, 1040	961	874
1454, 1417	1042	961	873
1456, 1418	1052	961	873
1467, 1450 < 1413	1039	961	873
1455, 1420	1093, 1035	962	875

2- آلية الالتصاق بين النسيج الحي والمادة:

إن تشكل طبقة الهيدروكسيد أباتيت على سطح المادة النشطة حيويًا يحفز النمو الذاتي مع النسيج العظمي، الأمر الذي يعد العامل الأساسي لسرعة وقوة الالتصاق، من أجل ذلك لخص هينتش إحدى عشر مرحلة أساسية لإكمال هذا الالتصاق، الخمس مراحل الأولى كيميائية والأخرى مراحل إستجابة بيولوجية [32]:

◆ المراحل الكيميائية:

المرحلة الأولى:

يحدث خلالها تبادل سريع للأيونات Ca^{+2} و Na^{+} مع الأيونات H^{+} أو H_3O^{+} للمحلول، مع ارتفاع درجة حموضة المحلول بسبب فقد H^{+} وتعويضها بالأيونات الموجبة Na^{+} وهذا وفق المعادلة (1-I)، كما يلاحظ خلال هذه المرحلة تزايد لكميات الصوديوم والسليكات بسرعة في المحلول.



المرحلة الثانية:

نتيجة لإرتفاع درجة حموضة المحلول في المرحلة السابقة يحدث إستهداف شبكة السليكات، مما يسبب انحلالها في المحلول نتيجة تكسر طبقة $Si-O-Si$ ، ليستمر تشكيل مجموعات السيلانول $Si-OH^{-}$ على السطح البيئي مادة - محلول وهذا وفق المعادلة 2-I كما يحدث استقرار لكميات السليكات والصوديوم بالمحلول في هذه المرحلة.



المرحلة الثالثة:

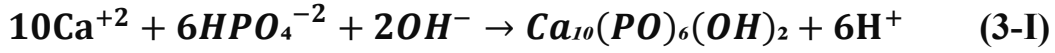
تتكون طبقة غنية من $Si-OH^{-}$ على السطح المستنزف.

المرحلة الرابعة:

هجرة مجموعة من الأيونات Ca^{+2} و PO_4^{3-} إلى السطح الغني بطبقة $Si-OH^{-}$ ، ليصاحبها نمو طبقة لا بلورية من $CaO - P_2O_5$ نتيجة إندماج الكالسيوم و الفوسفات .

المرحلة الخامسة:

تبلور الطبقة الابلورية $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ بمشاركة الأيونات السالبة OH^- للمحلول لتتشكل طبقة الأباتيت HA وفق المعادلة 3-I :



◆ مراحل الإستجابة البيولوجية :

إن الإنسجام البيولوجي بين العظم وطبقة الهيدروكسيد أباتيت المتشكلة على سطح المادة النشطة حيويًا هو الذي يعزز عملية الالتصاق التي تعمل على إعادة تشكل العظام وفق المراحل الملخصة في الشكل 5-I :



الشكل 5-I مراحل الإستجابة البيولوجية (إعادة تشكل العظم).

5-2-I التطبيقات الطبية للخزفيات الحيوية:

• طب الأسنان:

إن عملية زراعة الأسنان أو ترميمها باستخدام حشو من الخزفيات الحيوية لقي نجاحًا كبيرًا، حيث تعتمد الزراعة على دبابيس تثبت في الفك كغرائس عظمية لحمل الأسنان البديلة، تصنع من المواد النشطة حيويًا لقدرتها على الالتصاق البيولوجي بالنسيج المضيف (الشكل 6-I). ثم تطورت خصائص الخزفيات الحيوية من صلابة ومقاومة للإحتكاك مما ساعد في عملية الترميم وإعطاء مظهر أكثر جمالية وشفافية مشابهة للأسنان الطبيعية لإمتلاكها نفس اللون الطبيعي، مما رشح استخدام الزركونيا و الألومينا [33].



الشكل-I-6 زراعة الأسنان بالمواد البديلة.

• ترميم العظام:

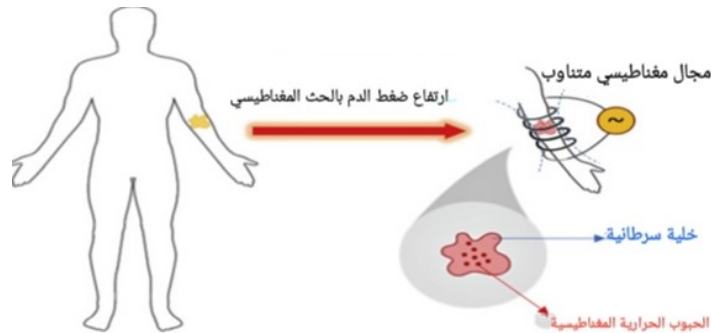
تستخدم الخزفيات النشطة حيويًا مثل الفوسفات ثلاثي الكالسيوم $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) أو المواد الخاملة حيويًا بعد تغليفها بالمواد النشطة حيويًا لترميم العظام، كإعادة بناء الحائط الخلفي لقناة الأذن الخارجية وحشوعيوب الجمجمة وعلاج الكسور باستخدامها كمادة لاصقة، وأيضًا كأطراف صناعية و بدائل لمفاصل الورك (الشكل-I-7)، ليتم مع الزمن نمو العظم داخل منطقة المادة النشطة حيويًا [34].



الشكل-I-7 ترميم العظام (بدائل المفاصل).

• علاج السرطان:

تستعمل الخزفيات الحيوية في إستبدال الأجزاء التالفة من الجسم وتحسين العلاج المحلي للسرطان دون عودة الورم، من خلال حبوب حرارية مغناطيسية "magnetic thermosteeds" تزرع على الأنسجة السرطانية (الشكل-I-8)، هذا العلاج يساعد على تعزيز التكاثر والإلتصاق الجيد للخلايا الصحية مما يؤدي لتدمير الخلايا السرطانية [35]. كما تستخدم الخزفيات الحيوية في العلاج الإشعاعي من خلال تشعبها بمواد إنبعاث بيتا.



الشكل-I-8 علاج الخلايا السرطانية بالحبوب الحرارية المغناطيسية.

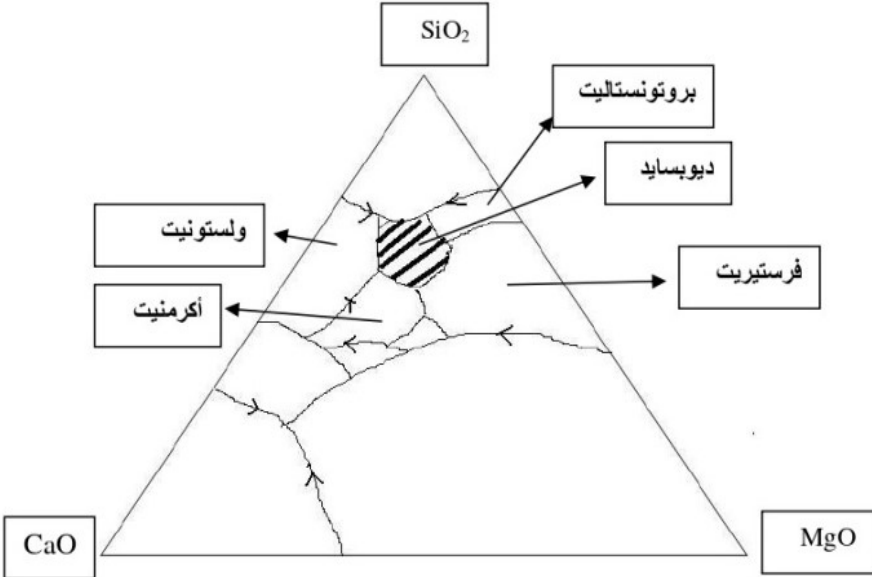
I-3 دراسة مرجعية حول الديوبسايد:

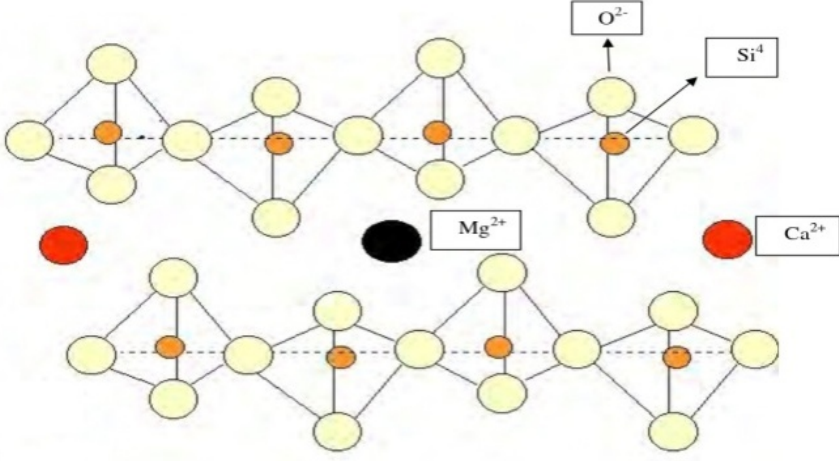
I-3-1 تعريف الديوبسايد:

الديوبسايد مركب إنوسيلكاتي (Inosilicates) [36]، يعتبر واحدا من الخزفيات الحيوية المثيرة للاهتمام، حيث تم دراسة إمكانية استخدامه كبديل للعظام، نظرا لخصائصه الميكانيكية والبيولوجية المميزة، تم اكتشافه لأول مرة عام 1890 من طرف أندرادا، وتعود أصول تسميته إلى اللغة الإغريقية القديمة حيث يشتق من الكلمتين (di) وتعني "ثنائي" و (opside) وتعني "المظهر" [37]، أي ثنائي المظهر ويعود ذلك غالبا إلى تعدد ألوانه ومظاهره.

I-3-2 خصائص الديوبسايد:

يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي يمتلكها الديوبسايد في ما يلي:

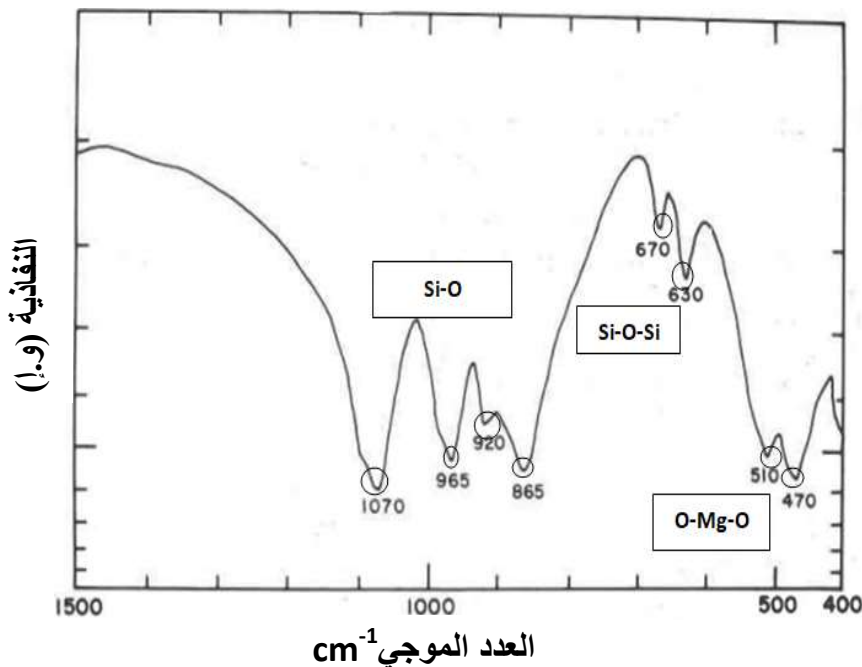
(CaMgSi ₂ O ₆)	الصيغة الكيميائية
<p>ينتمي إلى مجموعة البيروكسان (Pyroxenes) [38]، وهو مادة وجدت في نظام SiO₂-MgO-CaO، محاط من قبل الولسطانيت و بروتونستاليت (MgSiO₃) Proto-enstatite وفرستيريت (Mg₂SiO₄) Fosterite وأكرمنيت (Ca₂MgSi₂O₇) Akermanite، كما يوضحه الشكل I-9.</p> 	تصنيفه
<p>الشكل I-9 الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام MgO -CaO -SiO₂ مع توضيح منطقة الديوبسايد.</p>	النسب الكتلية

 <p>الشكل 10-I البنية الذرية للديوبسايد.</p>	<p>بنيته الذرية</p>
<p>بنية بلورية أحادية الميل (monoclinique) [38]</p>	<p>تبلوره</p>
<p>[34] $a=9.76\text{\AA}$ / $b= 8.92\text{\AA}$ / $c=5.25\text{\AA}$ / $\beta = 105.79^\circ$</p>	<p>ثوابت الشبكة البلورية له</p>
<p>[36] $\rho_{\text{the}}=3.2\text{g/cm}^3$</p>	<p>الكثافة النوعية</p>
<p>[40] 5.5-6.5 Gpa</p>	<p>الصلادة المجهرية</p>
<p>$\epsilon_r=7.16$</p>	<p>ثابت العزل</p>
<p>[41] $T_f= 1490^\circ\text{C}$</p>	<p>نقطة الإنصهار</p>
<p>يمكن أن يكون الديوبسايد ذو لون أبيض أو رمادي أو أخضر أو أسود مخضر أو بني مصفر أو أزرق أو أصفر أو قرنفلي اللون نظرا لنسبة الشوائب الموجودة به في الطبيعة: Fe، V، Cr، K، Na، Ti، Al، Zn، [42]Mn.</p>	<p>اللون</p>

الجدول I-7 بعض أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) لعينة ديوبسايد والمجموعات الكيميائية المناسبة لها [43-46].

النمط الاهتزازي	العدد الموجي (cm^{-1})
O-Mg-O انحناء [43]	470
O-Mg-O انحناء [43]	510
Si-O-Si انحناء [43]	630
Si-O-Si انحناء [44]	670
Si-O امتداد [43]	865
Si-O امتداد [43]	920
Si-O امتداد [43]	965
Si-O امتداد [43]	1070
O-H امتداد في H_2O	3600-3300
O-H امتداد في OH^- [46-44]	3570
H-O-H انحناء في H_2O [44]	1651

التحليل بواسطة
الأشعة تحت
الحمراء بتحويل
فورييه
(FTIR)



الشكل I-11 نتائج التحليل بواسطة FTIR لعينة ديوبسايد مستخرجة من الطبيعة [43].

I-3-3 طرق تحضير مركب الديوبسايد:

نظرا لأن الديوبسايد مركب نادر في الطبيعة وكونه ينتمي إلى مجموعة الأحجار الكريمة، تم توجيه البحث لتحضيره باستخدام مواد أولية بأقل تكلفة وطاقة ممكنة، مع الحفاظ على خصائصه الفيزيائية المميزة وبنسبة تلبيد جيدة، وهذا باستخدام واحدة من هذه الطرق (الجدول I-8):

- طريقة محلول-هلام (Gel-Sol)
- التحضير من المواد الأولية الصلبة (reaction State-Solid) ← تستخدم لتحضير المواد الصلبة الكثيفة
- طريقة الترسيب (Coprecipitation)
- التحليل الحراري بالرش (Pyrolysis Spray) ← تستخدم لتحضير الأفلام الرقيقة [47].

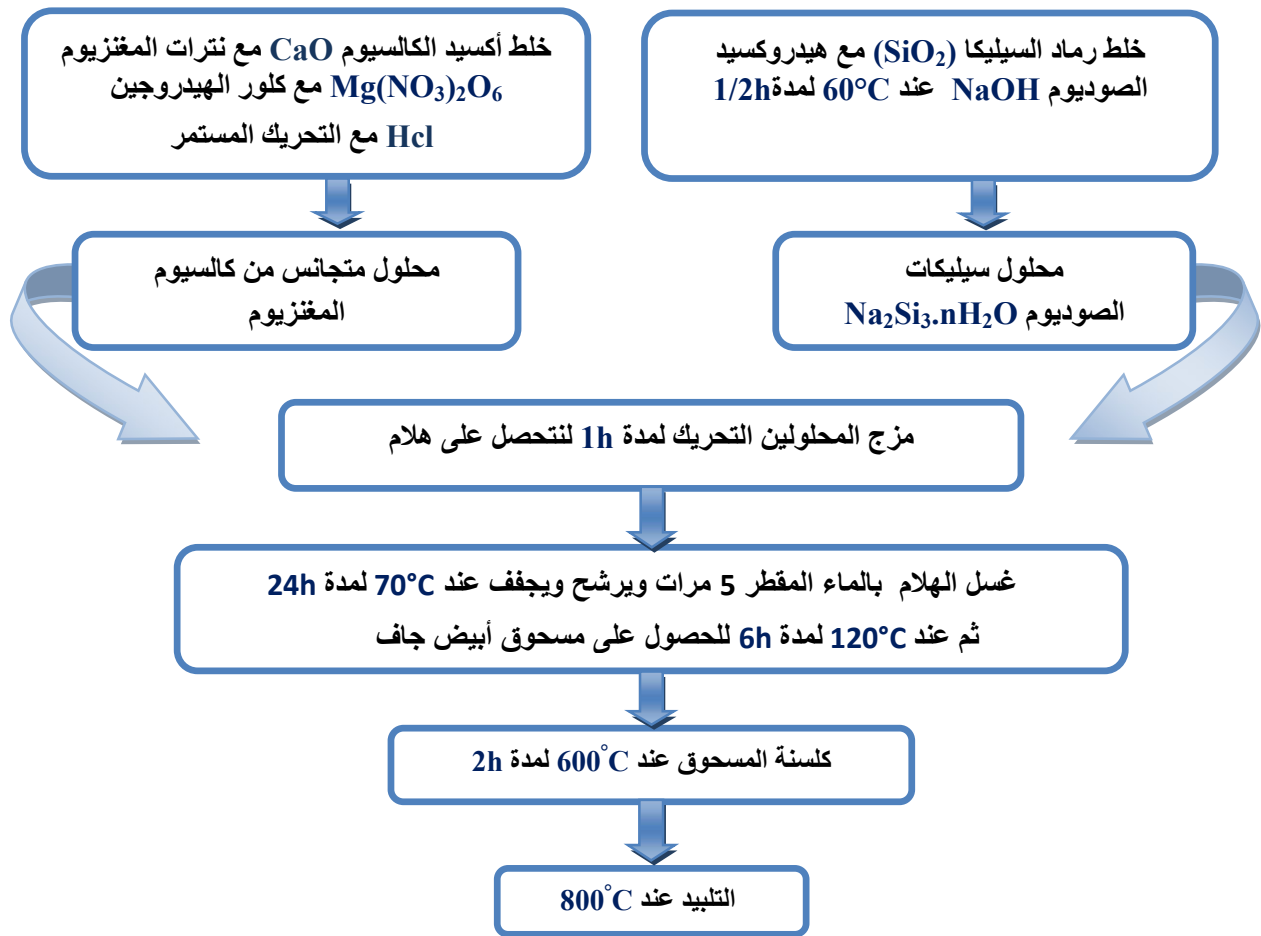
الجدول I-8 بعض الخصائص الفيزيائية لعينات الديوبسايد محضرة بإعتماد طرق تحضير ومواد أولية مختلفة [48].

طريقة التحضير	المواد الأولية	درجة حرارة التبلور (°C)	مقاومة الضغط (MPa)	مقاومة الإحناء (MPa)	معامل المرونة (GPa)
هلام-محلول Sol-gel	رماد الأرز - قشور البيض Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-	766	210 ± 12.5	86.7 ± 7.3	17.5 ± 2.3
	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O- Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O- C ₈ H ₂₀ O ₄ Si - MgCl ₂ ·6H ₂ O-	751	8.17 ± 2.3	-	-
تلبيد المواد الصلبة الأولية Solid-State reaction	MgO - SiO ₂ - CaCO ₃ -	882	-	300	170
	رماد الأرز - قشور البيض MgO -	870	-	350 ± 7	112 ± 17
طريقة الترسيب Coprecipitation	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O - C ₈ H ₂₀ O ₄ Si - Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-	845	1.36 ± 0.3	-	0.06 ± 0.02

إن طريقة التحضير محلول-هلام هي من أهم طرق تحضير الخزفيات، إذ ينتج عنها عينات متجانسة تتشكل عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، إلا أن هذه الطريقة تعتمد على المحاليل الكيميائية التي من الممكن أن تؤثر سلباً على جسم الإنسان، بالإضافة إلى أنها ذات تكلفة عالية، وقد اخترنا أحد الأبحاث الحديثة المتبعة لتحضير مركب الديوبسايد بطريقة محلول هلام كدراسة مقارنة:

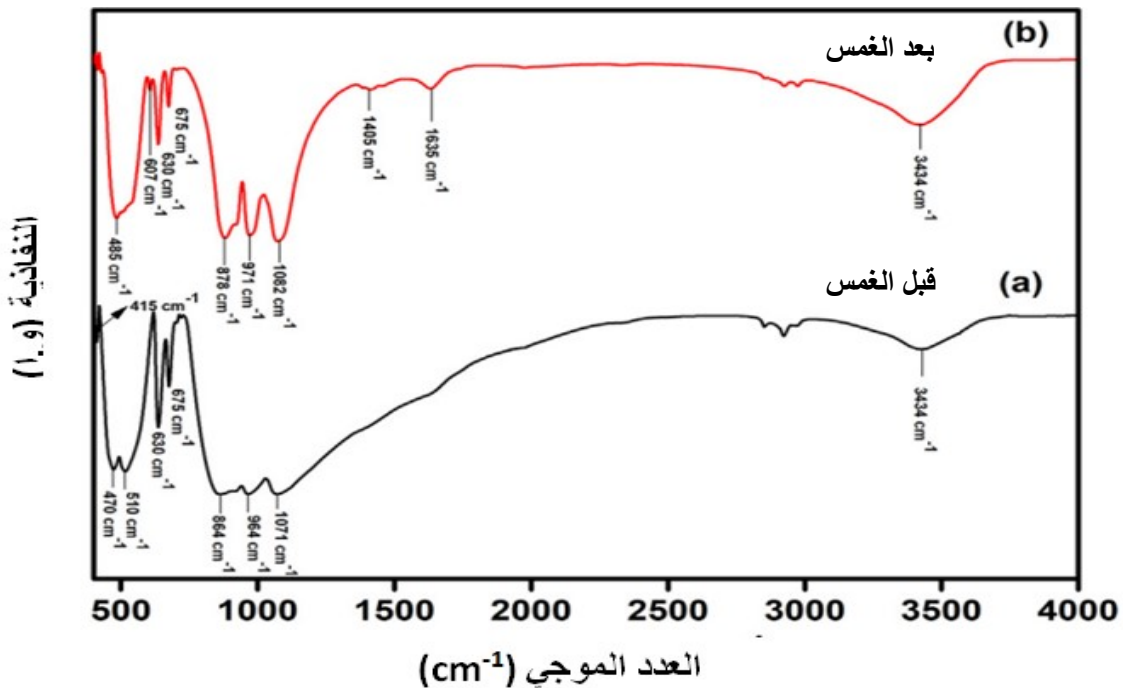
1- طريقة محلول-هلام (Sol - Gel):

يعمل العلماء على تطوير مواد حيوية جديدة ومحسنة لإستبدال الأنسجة المصابة أو التالفة والخلايا، وحتى أجزاء الجسم الكاملة المصابة معتمدين في ذلك على تقنيات جديدة وفعالة من حيث التكلفة. إعتد بلاكورثي وزملاؤه على المخلفات الحيوية (قشر البيض Eggshell) لإستخلاص الكالسيوم حيث وجد أن قشر البيض الجاف يحتوي على ما يقارب 96%-94 من كربونات الكالسيوم، بالإضافة إلى رماد قشر الأرز الذي يحتوي على SiO_2 ، وذلك من أجل تحضير مركب الديوبسايد بالإعتماد على مجموعة من المراحل [48]، المبينة في المخطط I-1:



المخطط I-1 مراحل تحضير الديوبسايد انطلاقاً من النفايات الطبيعية (رماد قشر الأرز و قشر البيض) بطريقة محلول - هلام من طرف الباحث بلاكورثي وزملاؤه [48].

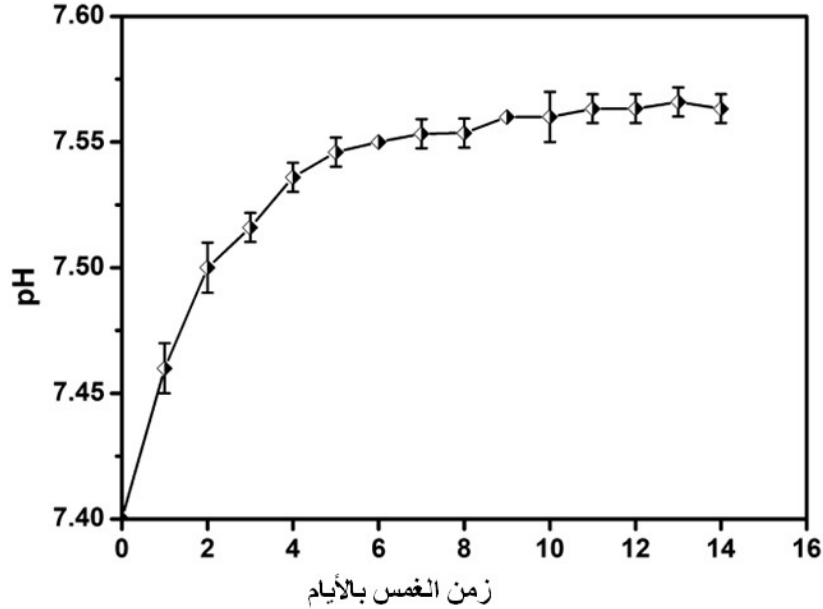
- تم تحليل نتائج تبلور سطح خزف الديوبسايد المغموس في سائل الجسم المقلد (SBF) بواسطة الـ FTIR لفحص المجموعات الوظيفية الموجودة فيه [48]، ومن الشكل-I-12 يتضح تطابق مجالات ترددات اهتزاز الروابط بين أطيف العينات المحضرة من قشر البيض والأرز وأطيف الديوبسايد النقي و هذا قبل غمسها في سائل الجسم المقلد. حيث تظهر نطاقات عريضة تابعة للروابط $O-Ca-O$ و $O-Mg-O$ و $Si-O-Si$ ، أما بعد مرور 14 يوما من الغمس في محلول SBF، أظهرت نتائج التحليل استبدال القمم $470-510\text{ cm}^{-1}$ والموافقة لـ $O-Mg-O$ و $O-Ca-O$ بمجموعة الفوسفات عند $485-607\text{ cm}^{-1}$ ، وأثبتت هذه الملاحظة انحلال أيونات المعادن خلال مراحل الغمس المبكرة في الـ SBF، كما أن ظهور قمم الفوسفات عند $971-1082\text{ cm}^{-1}$ دليل على نمو الهيدروكسيد أباتيت على سطح الديوبسايد، أما بالنسبة للمجموعة المميزة للكربونات التي ظهرت عند الذروة 1405 cm^{-1} فتشير إلى تشكل هيدروكسيد أباتيت مكرين (CHA) على سطح العينة [48].



الشكل-I-12 التحليل الطيفي لعينة الديوبسايد المحضرة قبل وبعد غمسها في سائل الجسم المقلد لمدة 14 يوم [48].

درس الباحث بلاكورثي [48] أيضا تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد بدلالة زمن الغمس، لتحديد قدرة الديوبسايد على تكوين الأباتيت وقابلية تحلله، من خلال غمس العينات في الـ SBF ($ph=7,4$)، وبعد 9 أيام من الغمس لاحظ ارتفاع هذه القيمة إلى حد أقصى $ph=7,56$ ، ثم بقيت هذه القيمة ثابتة (الشكل-I-13)، مع العلم أنه يوجد عاملان متعلقان بالتغير في درجة الحموضة، الأول وهو

ترشيح (انحلال) الأيونات من الخزف الحيوي إلى السائل الفزيولوجي، أي أن الديوبسايد يطلق أيونات Ca^{+2} و Mg^{+2} من سطحه إلى الـ SBF، فيترك فراغات تمتلئ بأيونات الـ H^+ أو H_3O^+ للـ SBF، مما يؤدي إلى ارتفاع قيمة الـ pH في الـ SBF، أما العامل الثاني وهو تشبع سائل الجسم المقلد [48].



الشكل-I-13 تأثير زمن غمس عينات الديوبسايد على pH سائل الجسم المقلد [48].

I-3-4 الخصائص الحيوية للديوبسايد: (الدراسة خارج الجسم في سائل الجسم المقلد)

طور كوكيبو (kokubo) وزملاؤه سنة 1990 مائعا أطلق عليه تسمية سائل الجسم المقلد (SBF) simulated body fluid [49,50]، وهو عبارة عن سائل فيزيولوجي غير خلوي تم تركيبه مخبريا ليكون مماثلا بالتقريب لبلازما دم الإنسان (الجدول-I-9) من حيث التركيز الأيوني ودرجة الحموضة (pH)، ويتطلب استخدامه معطيات مماثلة لجسم الكائن الحي، كالعامل على تثبيت درجة الحرارة عند $37^{\circ}C$ و تزويد وسط الدراسة باهتزاز بسيط.

يعد هذا المائع معيارا جد رائع وناجح كاختبار تمهيدي للمواد النشطة حيويًا خارج الجسم، ومنها الديوبسايد وذلك بدراسة تشكيل طبقة الأباتيت على سطحه، كما أصبح من الممكن التنبؤ بتشكله بل ودراسة مراحلها ومن ثم تحسين خصائصه من خلال الدراسة البيولوجية أي خارج جسم الكائن الحي.

الجدول 9-I تركيز الأيونات في كل من سائل الجسم المقلد وبلازما الدم [49،50].

الأيون	التركيز في سائل الجسم المقلد SBF (mmol/l)	التركيز في بلازما الدم (mmol/l)
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

I-4 دراسة مرجعية حول التليد:

أجريت في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول آلية وحركية التليد الذي يعتبر آخر وأهم مرحلة لإعداد مادة خزفية، وعلى الرغم من ذلك لا توجد نظرية قادرة على تفسير هذه الظاهرة وتلخيص كل التحولات التي ترافقها نظرا لتعقدها [51]، حيث تحدث أثناءها تغيرات على أبعاد وأشكال الفراغات، أي تغيرات هندسية في المواد وهذا حسب طبيعة المادة الملبدة و شروط تليدها.

I-4-1 تعريف التليد:

التليد هو معالجة حرارية يتم فيها تغيير بعض أو كل الخصائص لنظام يتكون من جزيئات فردية أو جسيمات مسامية (تجمع للفراغات)، وتطويرة إلى حالة تكاثف مثالية تحت تأثير درجة الحرارة التي يجب أن تكون أقل من درجة الإنصهار، وترفق هذه العملية بعدة ظواهر أبرزها [52]:

- انخفاض الأبعاد الأولية (الإنكماش) للجزء المعالج وزيادة كثافته.

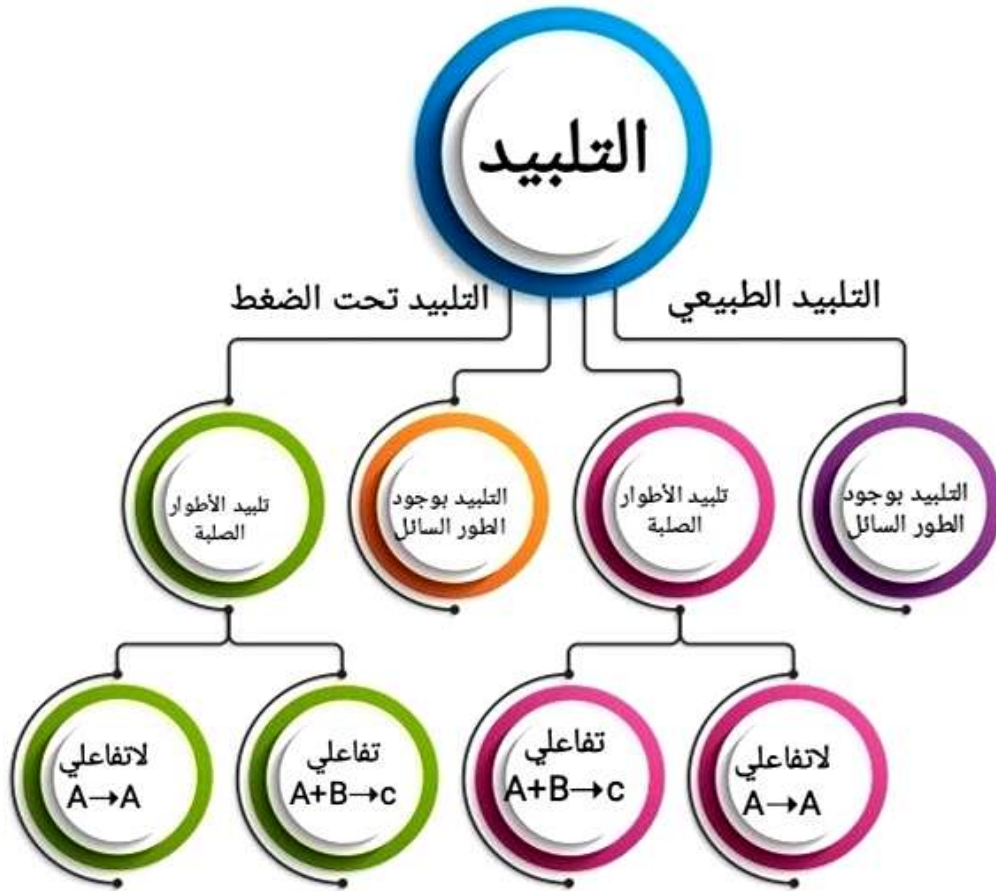
- نمو الروابط بين الجزيئات وبالتالي زيادة صلابة المادة.

- تناقص الطاقة السطحية الإجمالية للمادة وذلك نتيجة نمو الحبيبات.

- تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية للأجزاء المنتجة.

I-4-2 أنواع التلييد:

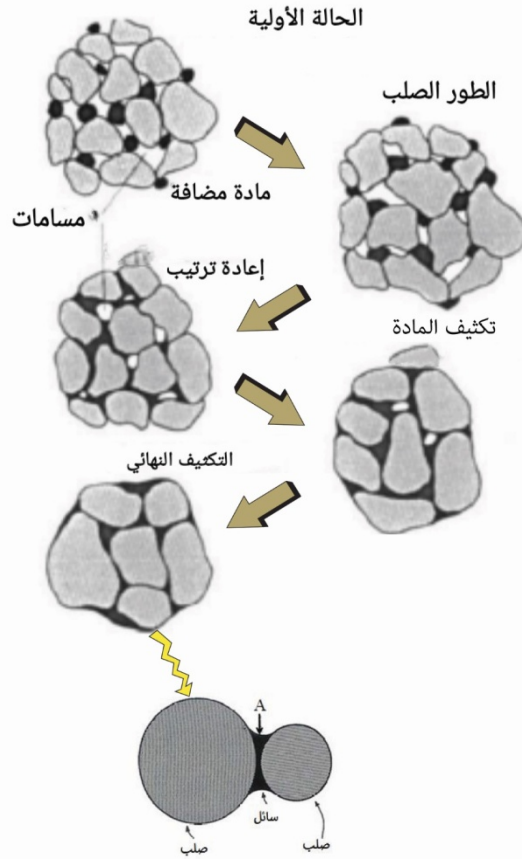
يبين المخطط I-2 أنواع التلييد باختصار [53]:



المخطط I-2 مختلف أنواع التلييد [53].

I-4-3 آلية التلييد بوجود الطور السائل:

تكون درجة حرارة تلييد بعض المواد الحرارية عالية جدا لذا فهي تحتاج أثناء عملية تلييدها إلى طاقة كبيرة، وللتخفيض من هذه الطاقة تضاف إليها مواد أخرى مساعدة، تشكل طوراً أو أطواراً سائلة في درجات حرارة أقل من درجة حرارة التلييد، ما يسهل ويسرع عملية تكثيف المادة [54]. إن آلية التكتاف في هذه الحالة أساسها القوة الضاغطة الناتجة عن الطور السائل عند توزيعه على الحدود الحبيبية (الشكل I-14)، فإحاطة الطور السائل بالحبيبة خاصة إذا كانت صغيرة الحجم يدفعها إلى البحث عن حالة الإستقرار لأنها تكون قد اكتسبت طاقة كافية لتتحرك بسهولة [55]. وبالرغم من إيجابيات هذه الآلية إلا أنها تتضمن بعض السلبيات و من أهمها انخفاض درجة حرارة الاستعمال القصوى.



الشكل I-14 رسم تخطيطي لآلية التليد بوجود الطور السائل [56,9].

I-4-4 القوى المحركة لعملية التليد:

أثناء عملية التليد تكون هناك تفاعلات بين مختلف المكونات تميزها عملية إنتقال للذرات أو إعادة توزيع لها، هذا الإنتقال سببه مجموعة من القوى المحركة التي تؤدي إلى تناقص مساحة السطح الحر و يظهر هذا التناقص بسبب تقلص الفراغات مما يعطي تكثيفا أكبر للمادة، تجعل هذه القوى النظام أو الجملة في حالة توازن ترموديناميكي أي أكثر إستقرارا، و من أهم هذه القوى نذكر [51,57]:

- الطاقة السطحية .

- القوى المحركة الناتجة بجوار السطوح المنحنية .

- القوى المحركة الناتجة عن عيوب البنية البلورية.

الفصل الثاني:

الطرق التجريبية والأجهزة المستخدمة



الطرق التجريبية والأجهزة المستعملة

سننتظر في هذا الفصل إلى شرح الطرق التجريبية المتبعة لتحضير مركب الديوبسايد وغمسه في سائل الجسم المقلد لدراسة احتمال تشكل طبقة من الأباتيت على سطحه وذلك خارج الجسم، معتمدين في ذلك على مواد أولية يستخرج بعضها من الطبيعة، والبعض الآخر محضر مخبرياً، وأيضاً سنوضح طرق التحليل والقياس الواجب استخدامها لإختبار النشاط الحيوي لهذا المركب، وفي الأخير يتم التعريف بأهم الاجهزة المستخدمة

II-1 الطرق التجريبية:

II-1-1 المواد الأولية:

تم تحضير مركب الديوبسايد بالإعتماد على خلط ثلاث أكاسيد أساسية. الأول والثاني هما أكسيدي الكالسيوم و المغنزيوم المتوفرين في "الدولوما" (CaO.MgO) المستخلصة بنسب عالية من الدولوميت المحلي ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$)، بينما الثالث هو أكسيد السيليسيوم المخبري SiO_2 .

1- الدولوميت Dolomite:

ترجع كلمة الدولوميت لمكتشفه الباحث الفرنسي المتخصص بالمعادن ديودات دي دولوميو "Déodat Gratet de Dolomieu"، وهي عبارة عن عينات تم جمعها من جبال الألب بشمال إيطاليا والمعروفة الآن بجبال الدولوميت، والدولوميت صخر رسوبي يشبه صخر الحجر الجيري تشكلت رواسبه منذ 500 إلى 600 مليون سنة، ينشأ في البيئات البحرية الدافئة الضحلة من خلال تراكم طين كربونات الكالسيوم (CaCO_3)، حيث يتشكل عندما يتم تعديل الكالسييت في طين الكربونات أو الحجر الجيري بواسطة المياه الجوفية الغنية بالمغنيسيوم الذي يسهل تحويل الكالسييت إلى دولوميت، يُعرف هذا التغيير الكيميائي باسم **dolomitization** والذي يمكن أن يغير الحجر الجيري بالكامل إلى دولوميت، أو أن يغير الصخر جزئياً لتشكيل الحجر الجيري الدولوميتي [58].

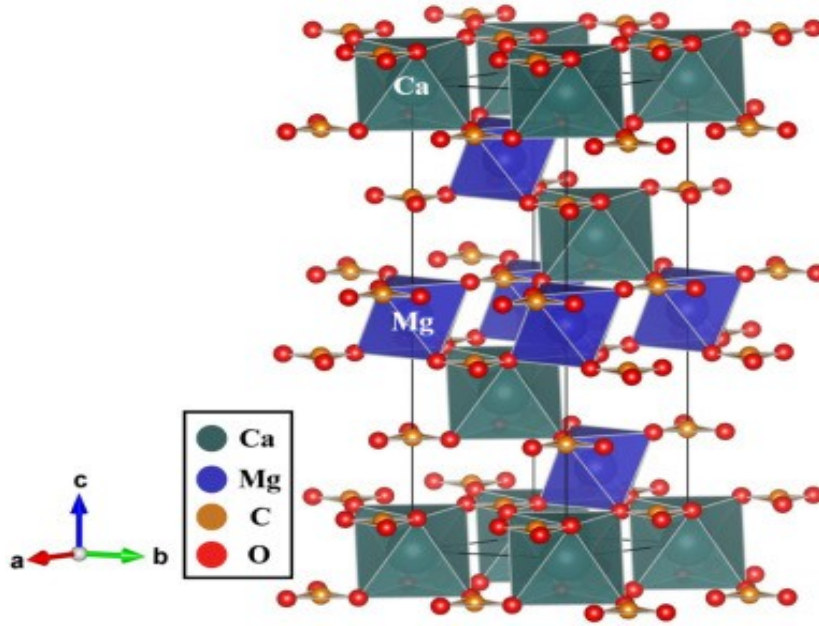
1-1 خصائص عامة حول الدولوميت:

يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للدولوميت في مايلي :

<p style="text-align: center;">$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ أو $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$</p>	<p>الصيغة الكيميائية</p>
<p>يصنف ضمن معادن الكربونات، حيث يقع في أنقى حالاته بين الكالسيت (CaCO_3) و المغنيسيت (MgCO_3) كما هو موضح في الشكل II-1 :</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>الشكل II-1 الرسم البياني لإتزان الأطوار للنظام $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-Fe CO}_3$ مع توضيح منطقة الدولوميت $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.</p>	<p>تصنيفه</p>
<p>إن الدولوميت معدن معقد، يتكون من كربونات مزدوجة ومن الكالسيوم (Ca) والمغنيسيوم (Mg)، يحتوي من الناحية النظرية على 54.35% من CaCO_3 و 45.65% من MgCO_3. أو 30.41% من CaO و 21.86% من MgO و 47.73% من CO_2 [58].</p>	<p>تكوينه</p>
<p style="text-align: center;">[58] 3.5 - 4Gpa</p>	<p>الصلادة المجهرية</p>
<p style="text-align: center;">[58] $\rho_{\text{the}} = 2.86\text{-}2.93 \text{ g/cm}^3$</p>	<p>الكثافة النوعية</p>

له شبكة بلورية ثلاثية متساوية الأحرف أي موشور سداسي [59]، يحتوي على مستويات متناوبة من الكاتيونات Ca^{+2} و Mg^{+2} ، مفصولة بطبقات من الكربون (الشكل II-2)، أبعادها كالتالي:

$$a = b = c = 6.02 \text{ \AA} \text{ و } \alpha = \beta = \gamma = 47.7^\circ$$



الشكل II-2 البنية البلورية للدولوميت [59].

البنية البلورية

يتواجد الدولوميت على شكل صخور في جميع أنحاء العالم، لونه أبيض بينما وجود الشوائب كالمواد الكربونية أو مركبات الحديد يعطي له ألوانا تمتد من البرتقالي إلى الأزرق فالأسود [60].

اللون

لا يذوب في حمض الهيدروكليك المخفف (HCl) بسرعة كما هو الحال مع الكالسييت، إلا إذا كان في شكل مسحوق ناعم [58].

قابلية الذوبان

$$2600^\circ \text{C} > [58]$$

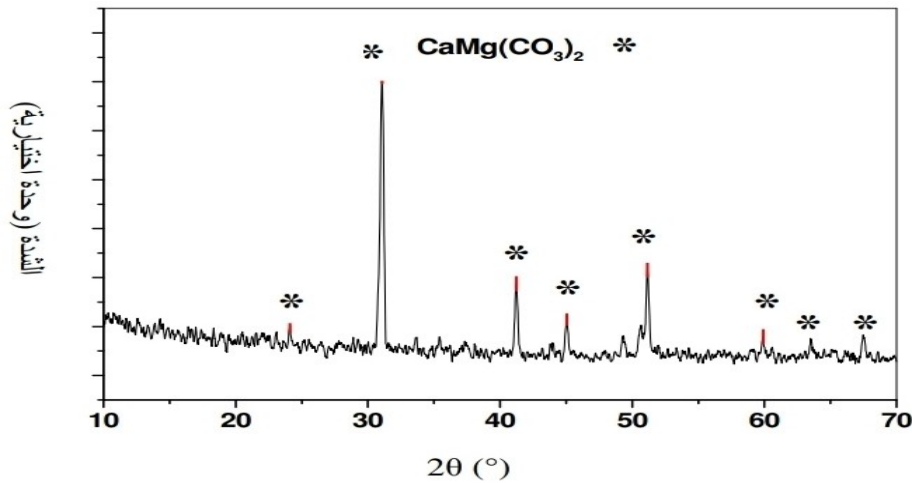
نقطة الإنصهار

اعتمدنا خلال هذه الدراسة حجر الدولوميت الذي تم جلبه من ضواحي مدينة باتنة بمنطقة مروانة (الجدول II-1)، كمادة أولية طبيعية لاستخلاص مركب الدولوما.

الجدول II-1 بعض خصائص حجر الدولوميت المستخلص من ضواحي مدينة باتنة (منطقة مروانة).

الرمز	اللون	الكثافة $\rho_{exp}(g/cm^3)$
D1	بني الفاتح	2.69
أي 93.76% من الكثافة النظرية (ρ_{the}) للدولوميت.		

الشكل II-3 يوضح نتائج حيود الأشعة السينية التي أثبتت النقاوة العالية نسبيا للدولوميت المحلي، وذلك لعدم ظهور أي شائبة أو طور آخر، وأن كل خطوط الانعراج تابعة لمسحوق الدولوميت D1، من خلال مقارنتها بواسطة بطاقات تعريف العناصر JCPDS.



الشكل II-3 طيف انعراج الأشعة السينية لمسحوق الدولوميت.

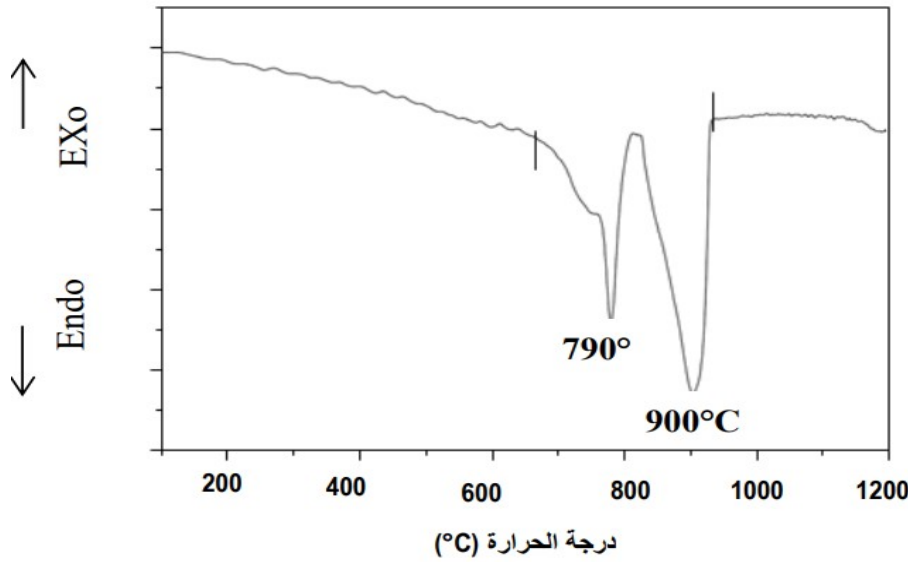
طيف انعراج
الأشعة السينية
(XRD)
لمسحوق
الدولوميت

أعطى التحليل الكيميائي لجر الدولوميت المستخدم النتائج المبينة في الجدول II-2، مع ملاحظة الضياع في الوزن نتيجة التسخين .
الجدول II-2 التركيب الكيميائي للدولوميت المستخدم.

الأوكسيد	CaO	MgO	SiO ₂	F ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	الفقد في الكتلة
الوزن (%)	30.41	21.86	0.00	0.27	0.07	0.02	46.91

التحليل الكيميائي

يبين الشكل II-4 نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA) للدولوميت المستخدم، أنه يتحلل كلياً في حدود 900°C، وذلك بخروج أكسيد الكربون نهائياً لتتصل على الدولوما.



نتائج التحليل
الحراري
التفاضلي
(DTA)

الشكل II-4 منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينات الدولوميت المحلي.

2-1 تحضير الدولوما:

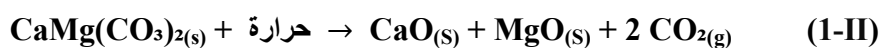
تتصل على مركب الدولوما من خلال كلسنة و هدرنة الدولوميت (المخطط II-1) كالتالي:

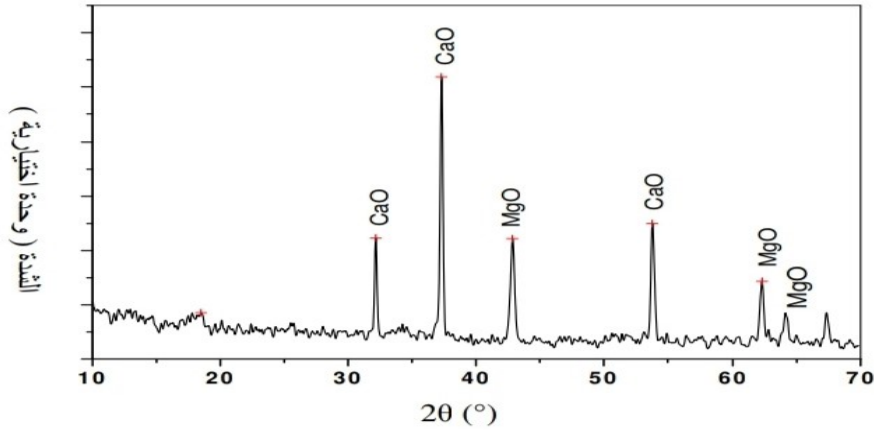
أ – كلسنة الدولوميت:

عندما يتم كلسنة الدولوميت تتحلل الكربونات و تتحول إلى دولوما، و لتوضيح هذه العملية قمنا

بتعريض المسحوق الناتج بعد المعالجة الحرارية للتحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية (الشكل II-5)،

والذي بين أن الدولوميت يتفكك كلياً عند 900°C [61,62] وهذا وفق المعادلة:

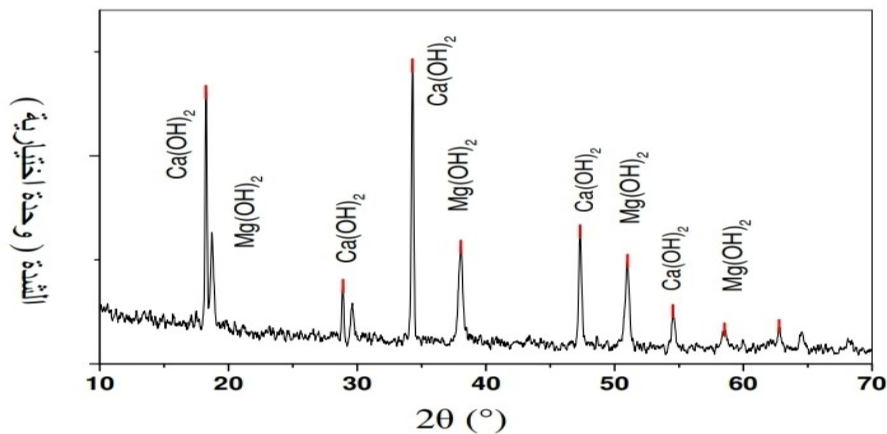
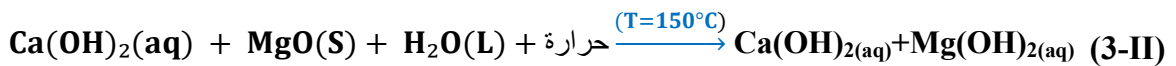
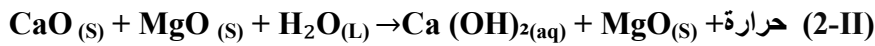




الشكل II-5 نتائج انعراج الأشعة السينية XRD لمسحوق الدولوما.

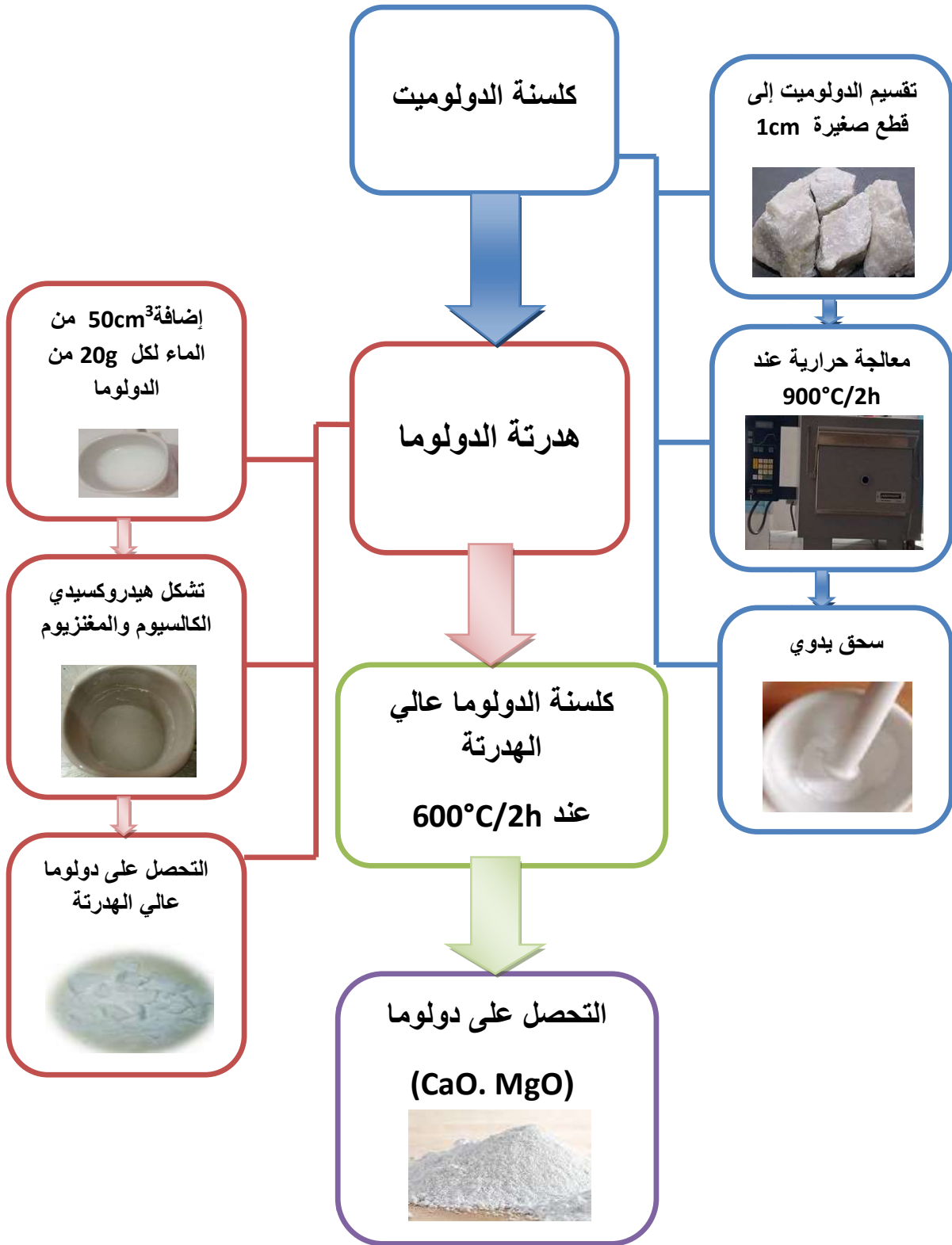
ب - هدرتة الدولوما:

إن الهدف من هذه المرحلة هو تغيير الشكل الحبيبي للدولوما بهدف تحسين التليد وخفض درجة حرارة تكثيف الديوبسايد، و هذا بتفاعل أكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم مع الماء مشكلا هيدروكسيدي الكالسيوم و المغنيزيوم وهذا وفق المعادلات II-2 و II-3، و ليتحول أكسيد المغنيزيوم كليا إلى هيدروكسيد نحتاج إلى التسخين عند 150°C ، و يسمى الناتج دولوما عالي الهدرتة [61,62]، و نتائج تحليله بواسطة انعراج الأشعة السينية موضحة في الشكل II-6.



الشكل II-6 نتائج XRD لمسحوق الدولوما عالي الهدرتة.

و في الأخير نقوم بكلسنة الدولوما عالي الهدرتة عند 600°C لمدة ساعتين بغرض تحويل الهيدروكسيد إلى أكسيد.

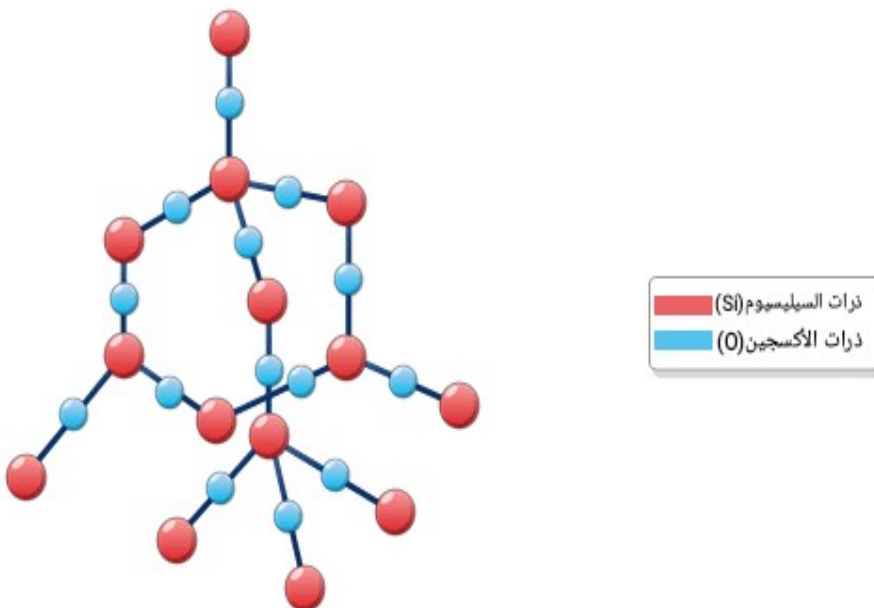


المخطط II-1 مراحل تحضير الدولوما.

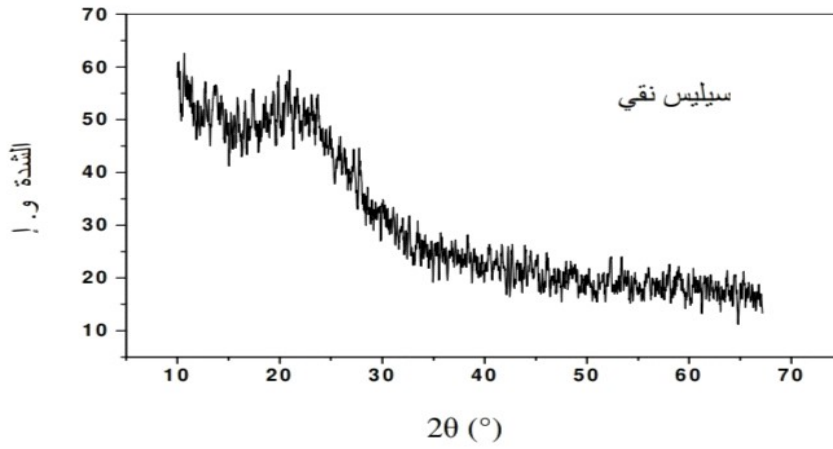
2- أكسيد السيليسيوم:

يتواجد أكسيد السيليسيوم في الطبيعة بنسب جيدة وبني بلورية متعددة و نذكر منها الكوارتز و التريديميت و الكريستوباليت الذي يتبلور على شكل خلية مكعبة (الجدول II-3) [63]، بينما استعملنا خلال هذه الدراسة أكسيد السيليسيوم النقي في الحالة اللابلورية (الشكل II-7).

يمكن تلخيص أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لأكسيد السيليسيوم في ما يلي:

[64]SiO ₂		الصيغة الكيميائية												
<p>الشكل II-7 البنية الذرية لأكسيد السيليسيوم.</p> 		البنية الذرية												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>الطور</th> <th>الكثافة ρ_{exp} (g/cm³)</th> <th>التمدد الحراري ($10^{-6} k^{-1}$)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>الكوارتز</td> <td>2.65</td> <td>12.3</td> </tr> <tr> <td>التريديميت</td> <td>2.3</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>الكريستوباليت</td> <td>2.2</td> <td>10.3</td> </tr> </tbody> </table>		الطور	الكثافة ρ_{exp} (g/cm ³)	التمدد الحراري ($10^{-6} k^{-1}$)	الكوارتز	2.65	12.3	التريديميت	2.3	21	الكريستوباليت	2.2	10.3	البنى البلورية
الطور	الكثافة ρ_{exp} (g/cm ³)	التمدد الحراري ($10^{-6} k^{-1}$)												
الكوارتز	2.65	12.3												
التريديميت	2.3	21												
الكريستوباليت	2.2	10.3												
الجدول II-3 بعض الإختلافات بين البنى البلورية للسيليكا [64].														
[64]1830°C		نقطة الإنصهار												

الشكل II-8 طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد السيليسيوم النقي.

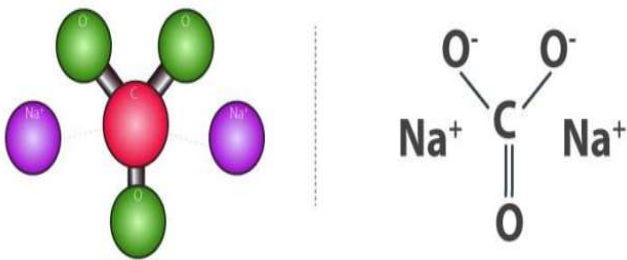


نتائج التحليل
بالأشعة السينية
للسيلييس النقي

3- الإضافة: • كربونات الصوديوم:

هو مركب كيميائي يدعى أيضاً بالإسم الشائع رماد الصودا أو صودا الغسيل، يتواجد على شكل مسحوق ابيض، محاليله في الماء قلوية، يمكن أن يتواجد طبيعياً أو صناعياً. وقد بينت الدراسات المرجعية أن لإضافة كربونات الصوديوم وبنسب ضئيلة تتراوح من 0.5% إلى 3%، دور كبير في تحسين بعض الخصائص الفيزيائية المميزة للانورثيت المحضر من الكاولان والكلسيت، كخفض درجة حرارة التبلور والتليد له [65].

وفي مايلي بعض خصائص كربونات الصوديوم:

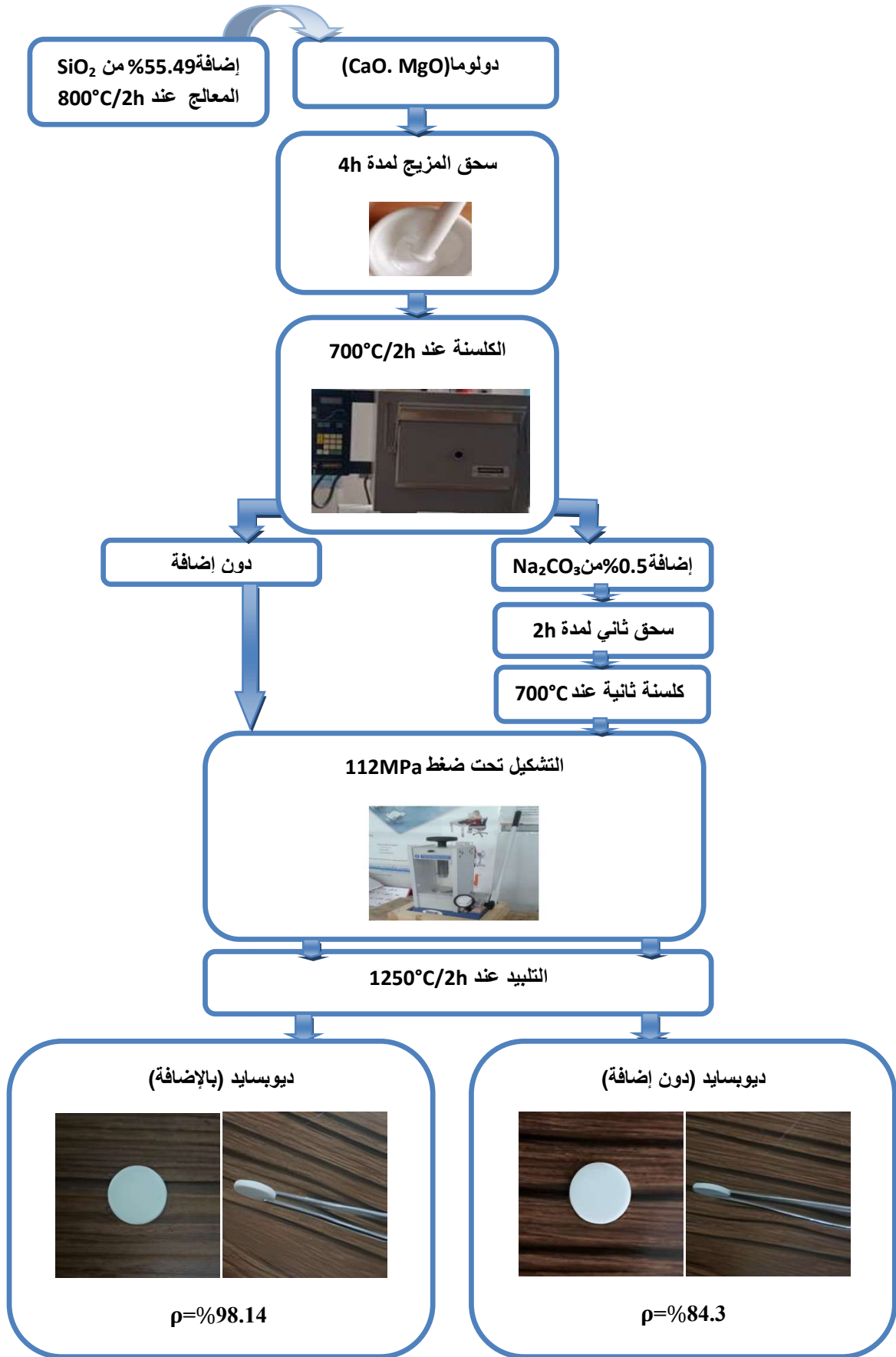
الصيغة الكيميائية	[66]Na ₂ CO ₃
البنية البلورية	الشكل II-9 البنية البلورية لكربونات الصوديوم [66]. 
نقطة الإنصهار	[66]851°c
الكثافة النوعية	[66]2.54g/cm ³

II-1-2 الدراسة التجريبية المتبعة :

لتحقيق ما نهدف إليه من خلال هذا البحث و هو دراسة النشاط الحيوي لمركب الديوبسايد من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم خارج الجسم (في سائل الجسم المقلد) المحض من مواد أولية بخسة قمنا باستخدام الدولوما المستخلصة من الدولوميت المحلي في عملية التحضير

1-تحضير الديوبسايد:

يبين المخطط II-2 وبصفة عامة الطريقة المتبعة لتحضير و تشكيل عينات الديوبسايد نقي (دون إضافة)، أو مطعم (بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم Na_2CO_3)



المخطط II-2 المراحل المتبعة لتحضير ديوسايد دون إضافة وإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

2- تحضير سائل الجسم المقلد:

لتحضير سائل الجسم المقلد SBF اتبعنا الطريقة المقترحة من قبل كوكيبوزملاؤه [49,50] بالاعتماد على المركبات الموضحة في الجدول II-4، وأهم مراحلها ملخصة في المخطط II-3 :

الجدول II-4 المركبات اللازمة لتحضير سائل الجسم المقلد وفق الترتيب المبين.

الترتيب	المركب الكيميائي	الكمية (g)
1	NaCl	7.996
2	NaHCO ₃	0.350
3	KCl	0.224
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.228
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305
6	محلول 1N- HCl	35 ml
7	CaCl ₂ .H ₂ O	0.368
8	Na ₂ SO ₄	0.071
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057
10	المحلول المخفف 1N- HCl	10 ml

وضع 750 ml من الماء المقطر في كأس نظيف سعته 1 لتر



إضافة كل المواد الكيميائية بالترتيب من 1 إلى 8

إضافة (CH₂OH)₃CNH₂

تعديل درجة الحموضة (pH=7.4) بإضافة حمض الهيدروكلوريك
HCl ثم تعديل الحجم للمحلول إلى 1 لتر عند 37°C



التخزين لفترة قصيرة (بضعة أيام) في الثلاجة (5 إلى 10°C)

المخطط II-3 مراحل تحضير سائل الجسم المقلد.

3- تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد:

يتم تحضير العينات على شكل مسحوق للغمس في محلول SBF وفقا للخطوات التالية (المخطط 4-II):



المخطط 4-II مراحل تحضير العينات للغمس في سائل الجسم المقلد.

2-II أهم الأجهزة المستعملة:

1-2-II الأفران الكهربائية (electric ovens):

تمت عملية الكلسنة للعينات باستخدام فرن كهربائي من Feredi Firman (الشكل 10-II) ذو درجة حرارة قصوى 1100°C ، مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين ودرجة الحرارة وزمن المعالجة.

في عملية التليد تم استعمال فرن NABERTHERM من نوع KANTHALAPM ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1400°C .



الشكل II-10 فرن Feredi Firman.

II-2-2 جهاز السحق (crushing device):

اعتمدنا على السحق اليدوي باستعمال الهاون (الشكل II-11).



الشكل II-11 الهاون المستعمل في السحق اليدوي.

II-2-3 الضاغطة الميكانيكية (mechanical compactor):

تستعمل ضاغطة من نوع Specac (الشكل II-12)

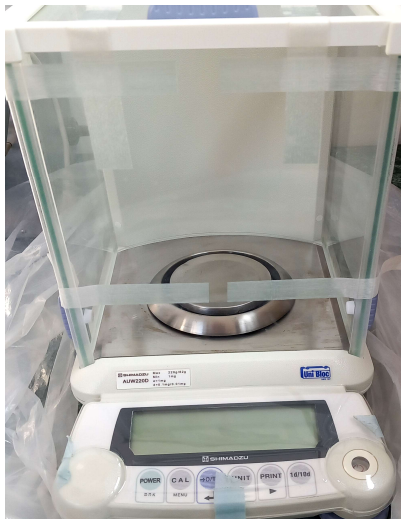


الشكل II-12 ضاغطة ميكانيكية من نوع Specac.

4-2-II الميزان (Balance):

تم استعمال ميزان من نوع SHIMADZU AUW 220D (الشكل-II-13) وذي دقة قياس

$$\Delta m = 0.1 \text{ mg} / 0.01 \text{ mg}$$



الشكل-II-13 ميزان من نوع SHIMADZU AUW 220D.

5-2-II الغربال (Sieve):

غالبًا ما يستخدم الغربال لتصفية الغازات والسوائل، حيث تقوم المسام بمجانسة الناتج (الشكل-II-14).



الشكل-II-14 الغربال.

6-2-II المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية (Magnetic heater):

بغرض مزج ومجانسة المحاليل و المركبات الكيميائية المختلفة عند درجة حرارة محدّدة نستعمل المدفأة

المزودة بالحركة المغناطيسية (الشكل-II-15).



الشكل II-15 المدفأة المزودة بالحركة المغناطيسية.

II-2-7 جهاز قياس درجة الحموضة (pH Meter):

استعمل جهاز قياس درجة الحموضة (الشكل II-16) من أجل قياس درجة حموضة المحاليل .



الشكل II-16 جهاز قياس درجة الحموضة.

II-2-8 الحاضنة الكهربائية (Etuve):

لغمس العينات نستعمل فرن الحاضنة الكهربائية (الشكل II-17) و هو جهاز مبرمج على درجة حرارة 37°C باهتزاز دوراني يقدر ب 50 دورة/دقيقة.



الشكل II-17 الحاضنة الكهربائية.

II-2-9 جهاز بالمر:

يستعمل جهاز بالمر (الشكل II-18) لقياس قطر وسمك العينات الملبدة وتصل دقة قياسه إلى $10 \mu\text{m}$.



الشكل II-18 جهاز بالمر.

II-2-10 جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

يعتبر التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR من الطرق الأساسية المستخدمة في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة، وهي من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر التي تسمح بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة تحليل أشربة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط إهتزازي لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين، تعتمد تقنية FTIR على إمتصاص المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء في المجال $400-4000\text{cm}^{-1}$ ، وبالتالي عندما تسقط حزمة أشعة ذات أطوال موجية مجاورة لطاقة إهتزاز جزيئات المادة، تقوم هذه الاخيرة بامتصاص الشعاع الوارد.

نستخدم لهذا الغرض مطياف بتحويل فورييه، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف لتحولها إلى إشارة كهربائية، و بواسطة عملية تحويل رياضية تسمى بتحويل فورييه للإشارة الملتقطة، نحصل على طيف انعراج يمثل عدد الموجة بدلالة الامتصاص. وللقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الممتصة مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، وفي دراستنا تم إستعمال جهاز من نوع NICOLE AVATAR 360 mFT المتوفر على مستوى مخبر الفيزياء التطبيقية والنظرية بجامعة أم البواقي، المبين في الشكل II-19 .



الشكل II-19 جهاز التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR).

II-2-11 جهاز قياس تركيز الأيونات:

استعملنا جهاز المعايرة (الشكل II-20) لقياس تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد (SBF).



الشكل II-20 جهاز المعايرة.

الفصل الثالث:

النتائج التجريبية ومناقشتها



النتائج التجريبية و مناقشتها

قمنا في ما تقدم من دراسة بتحضير مركب الديوبسايد المتوقع استخدامه كبداية عظمية من خلال الدراسات المرجعية، ونعلم عموماً أنه عند زراعة أي مادة حيوية في جوار النسيج الحي كالعظم مثلاً، لا يمكنها أن تندمج معه إلا عن طريق تشكيل طبقة الأباتيت على سطحها لذلك يعد تشكيل هذه الطبقة على سطح مركب الديوبسايد المحضر ضروري، لاعتباره مادة حيوية وامتلاكه خاصية الالتصاق المباشر إلى العظام الحية، على هذا الأساس يعد اختبار غمس الديوبسايد المحضر في سائل الجسم المقلد أساسياً للتحقق من مميزاتة الحيوية، وكما نعلم فإن الهدف من هذا البحث ومرحلة أساسية هو دراسة الخصائص الحيوية لمركب الديوبسايد المحضر خارج الجسم، ومن ثم العوامل المؤثرة على هذه الخصائص الفعالة حيويًا والمتمثلة أساساً في تأثير إضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)، وأيضاً مناقشة آلية حل المادة ونمو طبقة الأباتيت على سطح مركب الديوبسايد أثناء الاختبار خارج الجسم.

وعليه فإن هذا الفصل يشتمل على النتائج التجريبية المتحصل عليها مع مناقشتها بالإستناد إلى الدراسة المرجعية، فبعد تحضيرنا للعينة عند درجة حرارة 1250°C لمدة ساعتين من دون إضافة وإضافة كربونات الصوديوم، ثم سحقها و مجانسيتها في المجال $[0-200\mu\text{m}]$ ، قمنا بغمس المساحيق المحضرة في كميات محددة (**10 mg لكل 10 ml**) من سائل الجسم المقلد (SBF)، لفترات زمنية تصل إلى **11 يوماً** و هذا عند درجة حرارة 37°C وفي وسط مزود باهتزاز بسيط، و ذلك بهدف دراسة تأثير إضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم بدلالة زمن الغمس في سائل الجسم المقلد على الخصائص الحيوية للعينة .

III-1 دراسة تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد :

من أجل المتابعة الزمنية لمدى تأثير إضافة كربونات الصوديوم عند الغمس في سائل الجسم المقلد، وتأثيرها على كل من الإنحلال الجزئي وتثوي طبقة الأباتيت على سطحها، قمنا بقياس تركيز أيونات سائل الجسم المقلد قبل وبعد عملية الغمس خلال فترات زمنية متباينة (**4 ساعات و 1 و 4 و 7 و 11 يوماً**) للعينة من دون إضافة وإضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم، وقد حصلنا على النتائج المبينة في الجدول III-1.

الجدول III-1 نتائج قياس تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.

مدة الغمس (اليوم):							تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} (mmol/L)
11	7	4	1	1/6	00	%0	
1.74	2	3.45	4	3.25	2.5	%0.5	

ما نلاحظه من خلال النتائج المبينة في الجدول أعلاه ومنحنى تغير تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد مع زمن الغمس لعينات الديوبسايد من دون إضافة وبإضافة نسبة 0.5% من كربونات الصوديوم المبين في الشكل III-1 والشكل III-2 على التوالي، هو وجود مرحلتين متباينتين في الإستجابة، وبناء على ذلك يمكن مناقشة النتائج المسجلة للعينتين كالتالي:

1- نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد للعينة من دون إضافة

أولاً: مرحلة الانحلال: 0- يوم

في المرحلة الأولى من النقع أطلقت عينات الديوبسايد أيونات الكالسيوم ففي هذه المرحلة وجدنا أن تركيز أيون الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد قد ارتفع من 2.5 إلى 3.25 mmol/L عند النقع لمدة 4 ساعات، ثم إلى 4 mmol/L عند النقع لمدة يوم.

ثانياً: مرحلة الترسيب والنمو: يوم-11 يوم

إن ما وجدناه في هذه المرحلة من النقع هو تراجع تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} بصفة ملحوظة من 4 إلى 1.74 mmol/L.

2- نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد للعينه المحضرة بإضافة

0.5% من Na_2CO_3

أولاً: مرحلة الانحلال: 0- 4 ساعات

وجدنا أن تركيز أيون الكالسيوم Ca^{+2} في هذه العينه قد ارتفع شيئاً ما من 2.5 إلى 3mmol/L عند الغمس لمدة 4 ساعات، وهذا بصورة أقل منه للعينه قبل الإضافة.

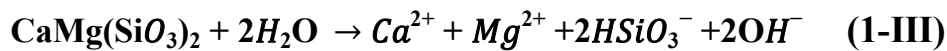
ثانياً: مرحلة الترسيب والنمو: 4 ساعات-11 يوم

مايلاحظ بالنسبة لهذه العينه في هذا المجال أيضا هو التناقص في تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} من 3 إلى 1.46 mmol/L بأقل حدة عن ماكان عليه الأمر في العينه قبل الإضافة.

3- تحليل ومناقشة نتائج تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد

• إن معدل انحلال العينه المحضرة بعد إضافة 0.5% من Na_2CO_3 كان منخفضاً مقارنة بالعينه قبل الإضافة (الشكل III-3)، ويمكن ارجاع اختلاف معدل الانحلال إلى كثافتها العاليه والتي تصل إلى $p=98.14\%$ ، وبالتالي تنخفض مقاومة التآكل لها فتتحل أيونات الكالسيوم ببطئ، الأمر الذي يمنحها مقاومة تآكل أطول داخل الجسم، مما يعطي مجالاً زمنياً مناسباً لتحفيز تشكل العظم [67]، على عكس العينه النقيه ذات الكثافة $p=84.3\%$ والتي تكون عرضة أكثر للانحلال في وقت أقل فتتآكل العينه بسهولة وتتحل أيونات الكالسيوم بسرعة. هذه النتيجة مهمه فمن خلال دراستنا المرجعيه وجدنا أن قابليه الذوبان المنخفضه مهمه لمنح مدى حياة أطول وضروريه لمساعدة تشكل العظم، أي أن السيطرة على نسبة قابليه الذوبان مطلوبه حيث أنها مرحله أساسيه ومساعدة للتشكيل العظمي [68].

• إن وجود نسبة من أيونات الكالسيوم Ca^{+2} النافذه إلى سائل الجسم المقلد مباشرة بعد 4 ساعات الأولى من الغمس، يشير إلى الانحلال الجزئي لمركب الديوبسايد من دون إضافة وإضافة 0.5% من Na_2CO_3 ، وهذا بتبادل أيونات الكالسيوم من شبكة الديوبسايد مع شوارد هيدرونيوم H_3O^+ سائل الجسم المقلد المحيط، وهذا وفق المعادله 1-III [69]:



• إن الإنخفاض النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم لعينه الديوبسايد المحضرة بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم بعد الغمس لمدة 4 ساعات، من الممكن أن يكون سابقاً لأنه وهذا

بالمقارنة مع العينة من دون إضافة، وهذا ما يجعلنا نفترض أن بداية مرحلة الترسيب تبدأ بعد الغمس لمدة 4 ساعات الأولى وهذا بالتزامن مع عملية الانحلال الجزئي.

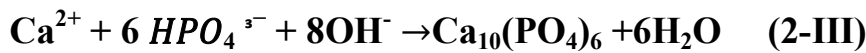
• إن ما يمكن ملاحظته عن تركيز أيونات الكالسيوم خلال التفاعل أنه ينحصر بين 1.74 و 4 mmol/L للعينة قبل الإضافة، أما بالنسبة للعينة المضاف لها 0.5% من Na_2CO_3 فقد انحصر معدل تركيز أيونات الكالسيوم لها بين 1.46 و 3mmol/L، وهو ينتمي للمجال الأقل من 5 mmol/L الذي أفادت التقارير أنه مناسب لتكاثر وتمايز الخلايا العظمية، و أقل بكثير من القيمة الحرجة التي لوحظ عندها حدوث التسمم الخلوي والتي تقدر بـ 10mmol/L [70،71].

• إن التناقص في تركيز أيونات الكالسيوم يعد مؤشر على بداية ترسيب حوالي 2.26 mmol/L من أيونات الكالسيوم بالنسبة لعينات الديوبسايد قبل الإضافة في الفترة الممتدة (يوم-11يوم)، بينما كانت الكمية المترسبة للعينات بعد الإضافة في الفترة الممتدة (4ساعات-11يوم) 1.54 mmol/L. • فيمكن ارجاع التناقص في تركيز أيونات الكالسيوم في سائل الجسم المقلد، لبداية تشكل الطبقة الأباتيت التي يمكن أن تنمو أنيا باستهلاك أيونات الكالسيوم المحيطة في سائل الجسم المقلد، وهذا عند المسامية المثقبة الناتجة عن عملية الانحلال في المرحلة الأولى من التفاعل. في هذه الحالة من التفاعل ديوبسايد-سائل الجسم المقلد، تسمح لنا التقديرات بالجزم ببداية تنوي طبقة الأباتيت على السطح المثقبة للمادة المشحون سلبا عن طريق جذب أيونات الكالسيوم الموجبة (الأصلية في سائل الجسم المقلد والمنحلة في آن واحد) للعينة من دون إضافة من يوم إلى 11يوم وبعد الإضافة من 4ساعات إلى 11يوم.

وتجدر الإشارة إلى إمكانية ظهور عدة صيغ للأباتيت الناتج:

■ فإذا كانت النسبة بين أيونات الكالسيوم والفوسفور المتفاعلة $\text{Ca/P}=1.667$ فإن الناتج

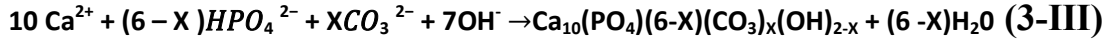
هو هيدروكسيد أباتيت ستيكيومتري، وهذا وفق المعادلة 2-III:



■ أما إذا كانت $\text{Ca/P}<1.667$ فالناتج هو الهيدروكسيد-أباتيت غير الستيكيومتري،

وباعتبار أن الترسيب يتم في محلول SBF الذي يحتوي على أيونات الكربونات فإنه من الممكن أن يتم جذب أيونات الكربونات وهذا يؤدي لظهور أحد أنواع مركب كربونات الهيدروكسيد أباتيت،

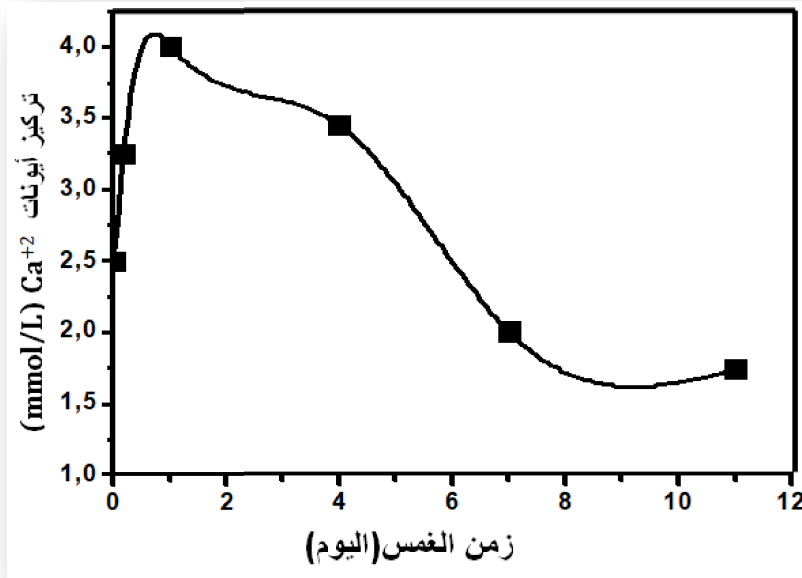
وهذا وفق المعادلة 3-III:



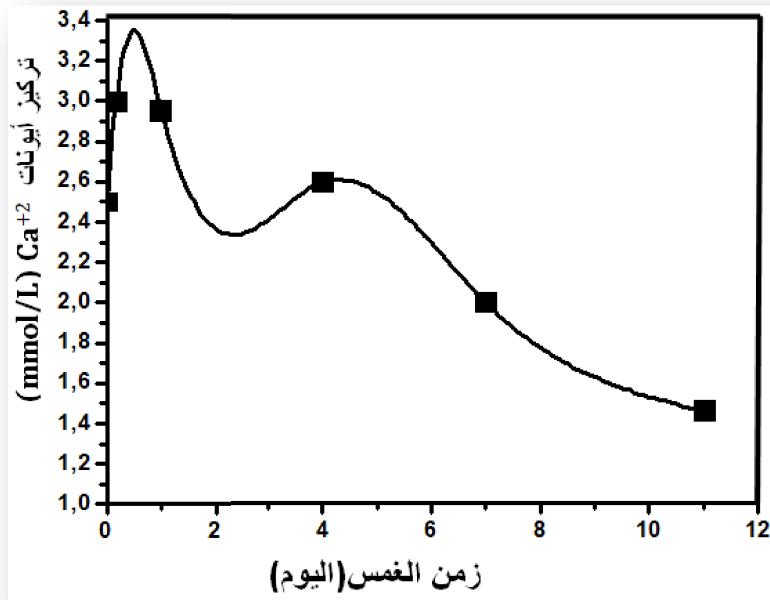
حيث: $0 < X < 1$ ، وقد أثبتت التجارب المخبرية والحيوية تميز هذا النوع من الأباتيت بالنسبة للخصائص الحيوية حيث يظهر توافقاً حيوياً جيداً، فيحفز تمايز الخلايا الجذعية و صنع ألياف الكولاجين و بالتالي نشاطاً حيوياً عالياً.

4- الاستنتاج

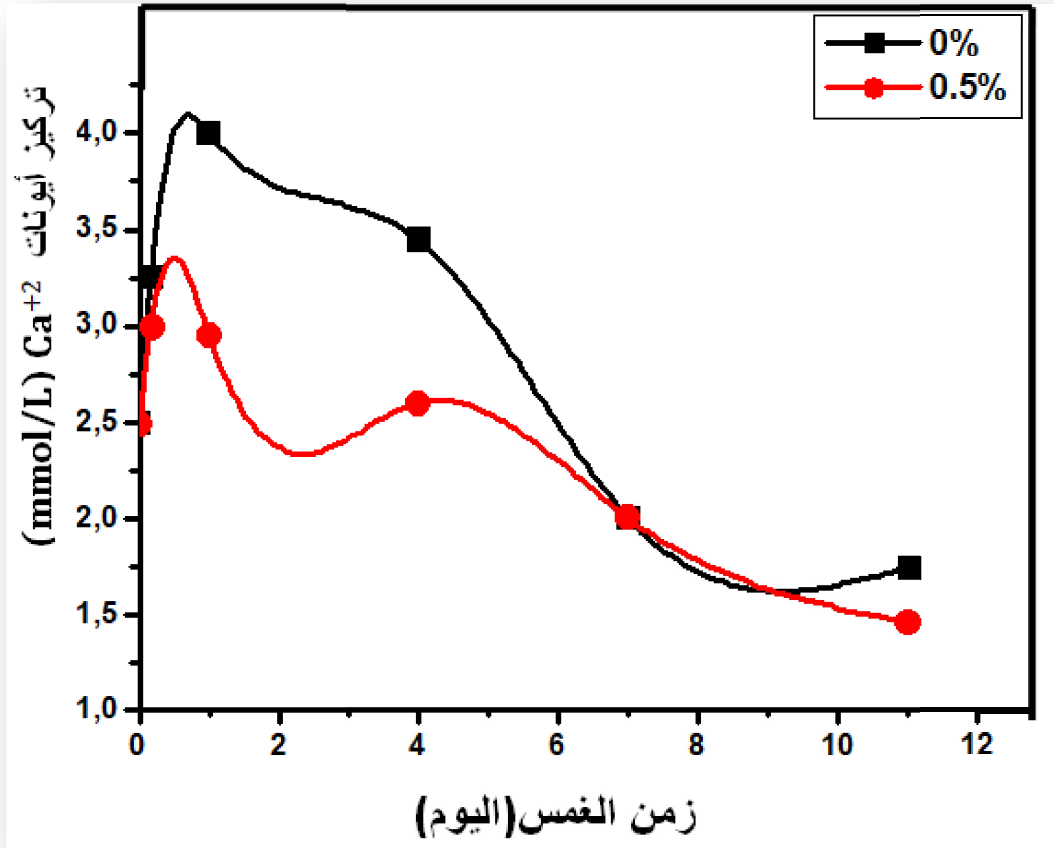
ما نستخلصه من خلال دراسة تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد لمادة الديوبسايد خارج الجسم وتأثير نسبة الإضافة على النشاط الحيوي لها، هو التوافق النسبي لها مع الدراسة المرجعية. كما لاحظنا عدم وجود أي تغير بالنسبة لمراحل التفاعل ديوبسايد – سائل الجسم المقلد للعينات من دون إضافة عنه للعينات ذات نسبة إضافة، في ماعدا الاختلاف البسيط المتمثل في أن مرحلة الترسيب كانت أسبق بالنسبة للعينات ذات نسبة إضافة من كربونات الصوديوم (الشكل III-10) .



الشكل III-1 تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca²⁺ بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات دون إضافة.



الشكل III-2 تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca²⁺ بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.



الشكل III-3 مقارنة تغير تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المحضرة دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.

III-2 دراسة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد:

بغرض الوقوف أكثر على تأثير إضافة كربونات الصوديوم على مراحل تفاعل الديوبسايد مع سائل الجسم المقلد، قمنا بقياس درجة حموضة هذا الأخير عند درجة الحرارة 37°C للعينات من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم، خلال فترات زمنية متباينة (4 ساعات و1 و4 و7 و11 يوم) ونتائج هذا القياس موضحة في الجدول III-2.

الجدول III-2 نتائج قياس درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينات من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.

11	7	4	1	1/6	00	مدة الغمس(اليوم):	
7.42	7.41	7.54	7.56	7.48	7.4	%0	ال PH
7.34	7.34	7.41	6.96	7.47	7.4	%0.5	

بناء على ما نلاحظه من خلال القياسات المبينة في الجدول اعلاه يمكن مناقشة النتائج المسجلة للعينتين كالتالي:

1- نتائج تغير درجة الحموضة للعينة من دون إضافة

من خلال متابعتنا لتغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد (الشكل III-4)، لاحظنا التوافق المبدئي لها مع مراحل التفاعل المبينة في الفقرة السابقة، حيث افترضنا وجود مرحلتين للتفاعل، فقد ارتفعت درجة حموضة سائل الجسم المقلد بعد يوم من الغمس، ثم تناقصت تدريجيا لتعود تقريبا إلى قيمتها الإبتدائية بعد 7 أيام من الغمس، أين حافظت على هذه القيمة حتى نهاية التفاعل.

أولاً: مرحلة الانحلال: 0-يوم

في هذه المرحلة من النقع وجدنا أن درجة حموضة سائل الجسم المقلد قد ارتفعت من 7.4 إلى 7.48 وهذا عند النقع لمدة 4 ساعات ثم إلى 7.56 عند نهاية هذا المجال (يوم)، وفي هذه المرحلة لاحظنا أيضا إطلاق الديوبسايد أيونات الكالسيوم. الأمر الذي يعد نتيجة حتمية لتناقص

أيونات H_3O^+ في سائل الجسم المقلد الذي يمكن أن يرجع لتبادلها مع أيونات الـ Ca^{+2} لشبكة الديوبسايد . وهذا وفق المعادلة III-1 [69].

ثانياً: مرحلة الترسيب والنمو: يوم-11 يوم

إن ما يلاحظ في هذه المرحلة هو تناقص درجة حموضة سائل الجسم المقلد، وهذا ابتداءً من يوم إلى 4 أيام من الغمس أين بلغت درجة الحموضة 7.54 ليتواصل الإنخفاض في هذا المجال ليصل إلى 7.41 بالنسبة للعينات المغموسة لمدة 7 أيام، ثم يثبت نسبياً حتى نهاية المجال عند pH = 7.42. وهذا ما يمكن الرجوعه لاستهلاك أيونات الـ OH^- لمحلول SBF نتيجة تشكيل ونمو طبقة الأباتيت كما هو مبين في المعادلة III-2.

2- نتائج تغير درجة الحموضة للعينات المحضرة بإضافة 0.5% من Na_2CO_3

من خلال ملاحظة نتائج تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد للعينات بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 المبينة في الجدول III-2 والشكل III-5، تبين أن الإرتفاع في درجة حموضة سائل الجسم المقلد لهذه العينة يتوقف عند الغمس لمدة 4 ساعات وبالتالي تنحصر مرحلة الانحلال في الأربع ساعات الأولى فقط، ثم تبدأ بالتناقص، وهذا راجع لبداية مرحلة الترسيب بالتزامن مع عملية الانحلال للديوبسايد، لتثبت في النهاية، وعليه نفترض في هذه الحالة وجود ثلاث مراحل للتفاعل:

أولاً: مرحلة الانحلال: 0-4 ساعات

نلاحظ في هذا المجال من الغمس أن درجة الحموضة قد ارتفعت من 7.4 إلى 7.47 وهذا عند نفع الديوبسايد في الـ SBF عند $37^\circ C$ لمدة 4 ساعات، وهذا يرجع لتبادل أيونات H_3O^+ مع أيونات Ca^{+2} في سائل الجسم المقلد كما هو مبين في المعادلة III-1 [69].

ثانياً: مرحلة التوازن بين الانحلال والترسيب : 4 ساعات-4 أيام

إن ما يلاحظ في هذه المرحلة هو:

● تناقص درجة الحموضة ابتداءً من الغمس لمدة 4 ساعات إلى يوم، أين بلغت 6.96، بينما لاحظنا الثبات النسبي لتركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في نفس المجال الزمني، والذي يمكن أن يعود لوجود ميكانيزمين لتغير الكالسيوم في آن واحد "منحل و مترسب"، ما يمكن أن يؤكد صحة

فرضية تزامن عملية الانحلال والترسيب خلال هذه المرحلة من الغمس (بداية مرحلة الترسيب مبكرا).

● تزايد درجة الحموضة ابتداءً من الغمس لمدة يوم إلى 4 أيام، أين بلغت درجة الحموضة 7.41، بينما لاحظنا تناقص في تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} في نفس المجال الزمني، مانعتقد أيضا أنه يؤكد صحة الفرضية السابقة باستمرار عملية الانحلال لمادة الديوبسايد في سائل الجسم المقلد.

ثالثا: مرحلة الترسيب والنمو: 4 أيام-11 يوم

في هذا المجال الأخير من الدراسة لاحظنا أن درجة الحموضة لسائل الجسم المقلد تتناقص من 4 أيام إلى 7 أيام من الغمس، الأمر الذي يرجح توقف عملية الانحلال واستمرار الترسيب، من ثم بقيت درجة الحموضة ثابتة عند $pH=7.34$ ، مايشير إلى تباطؤ التشكيل بشكل واضح مع سائل الجسم المقلد.

3- تحليل ومناقشة تغير درجة حموضة سائل الجسم المقلد

استنادا الى النتائج المبينة أعلاه، نجد أنه من الواضح تباين السلوك البيولوجي لعينات الديوبسايد من دون إضافة المعالجة عند $1250^{\circ}C$ من جهة، وتلك العينات المحضرة بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم والمعالجة عند نفس درجة الحرارة من جهة أخرى عند الدراسة خارج الجسم (الشكل III-6)، وهذا ما يؤكد مدى تعلق الخصائص البيولوجية بالبنية البلورية [72].

إن هذا السلوك (الإستجابة البيولوجية) والذي يتميز باعادة الترتيب في البنية على المستوى الذري لا يتم بصفة تلقائية بل يتم في البداية بتشكيل مناطق صغيرة جدا من الطور الجديد التي تعرف بالنويات $Ca-P$ [73]، والتي يمكن لها وتحت شروط معينة أن تنمو (هذه البذور) بالتدرج لتشكل في النهاية بلورات جديدة ذات حجم معتبر. مع العلم انه عند تنوي طور جديد عادة مايشكل في المواضع غير المستمرة داخل الطور الأصلي والتي تمثل الفراغات في العينات المحضرة عند $1250^{\circ}C$ من دون إضافة، والتي تشكل أحسن دعم لها (الطور الجديد)، الأمر الذي نعتقد أنه يفسر التناقص المباشر المسجل في تركيز أيونات الكالسيوم بعد فترة انحلال جد قصيرة لهذه العينة أي بداية مرحلة تشكل HA دون المرور بمرحلة الانحلال.

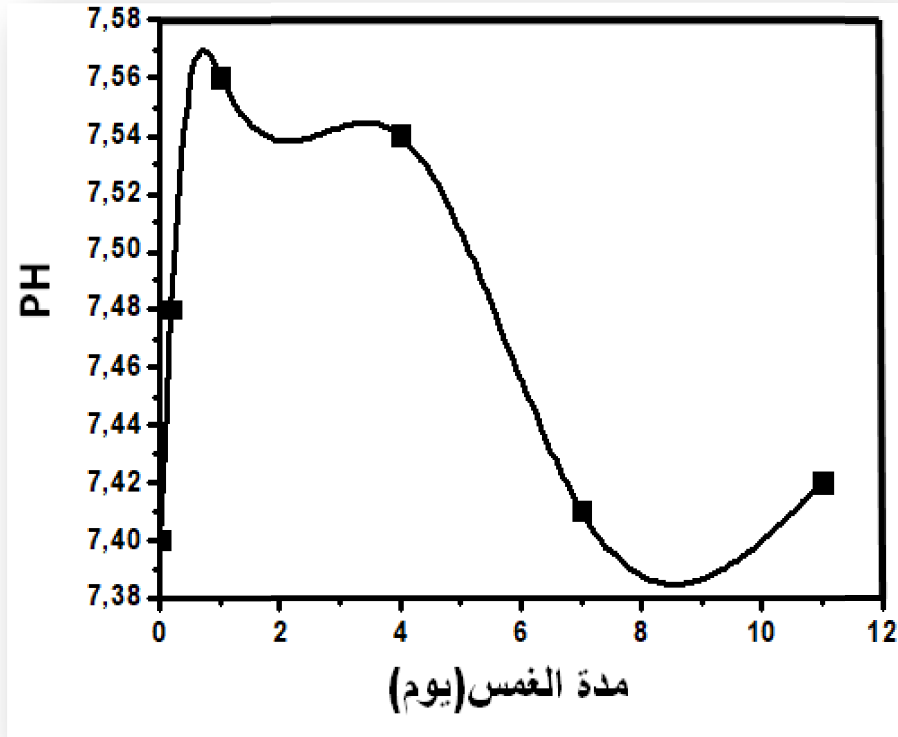
ومن الناحية الترموديناميكية لكي يحدث ظهور طور جديد يجب أن تتناقص الطاقة الحرة، وكما نعلم فإن تكون طور جديد على حساب طور متجانس يتم عن طريق التنوي والذي

يؤدي إلى تشكيل سطح فاصل وبالتالي تغيير الطاقة الحرة للجلمة. وعند وصول البذرة لحجم كافي تتناقص الطاقة الحرة لتصبح سالبة وعندئذ تنمو البذور بصفة تلقائية.

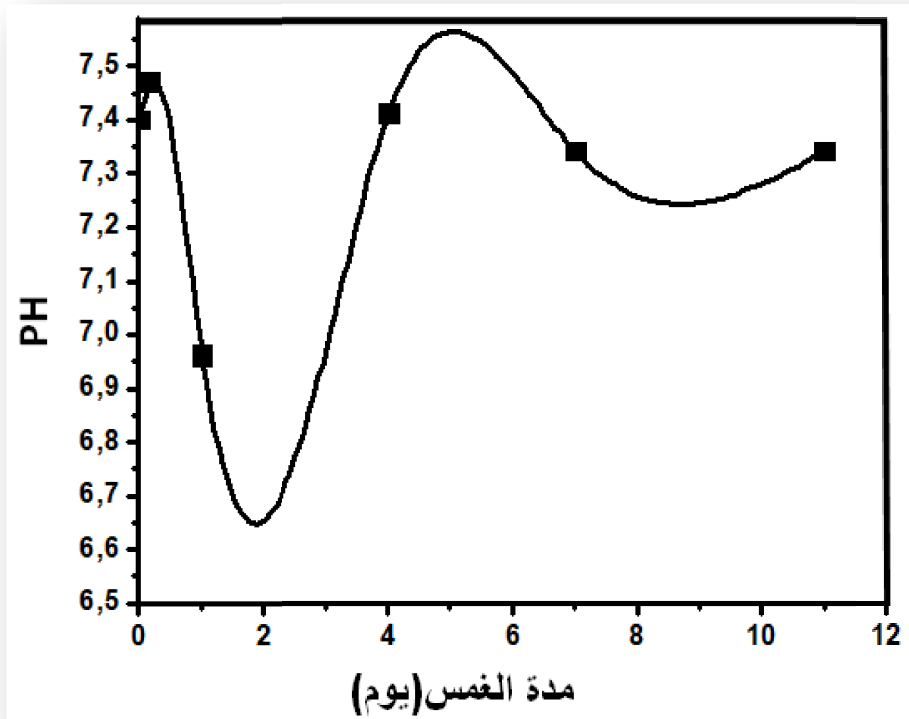
4- الاستنتاج

إن أهم مايمكن استخلاصه هو اختلاف مراحل التفاعل ديوبسايد- سائل الجسم المقلد بالنسبة للعينات من دون إضافة وبالإضافة كما هو مشار إليه سابقا، والتي تسمح لنا التقديرات بالجزم بأنها ترجع إلى تأثير كربونات الصوديوم على البنية البلورية، إذ نعلم أن نسبة تليبيدها مثلا أعلى (نسبة فراغات أقل) مما تطلب مرحلة حل أطول بأربع مرات عن العينات من دون إضافة، و أسبقية بداية تنوي طبقة الأباتيت على السطح المثقب للعينات بإضافة نسبة من كربونات الصوديوم بعشرين ساعة عنه للعينات من دون إضافة.

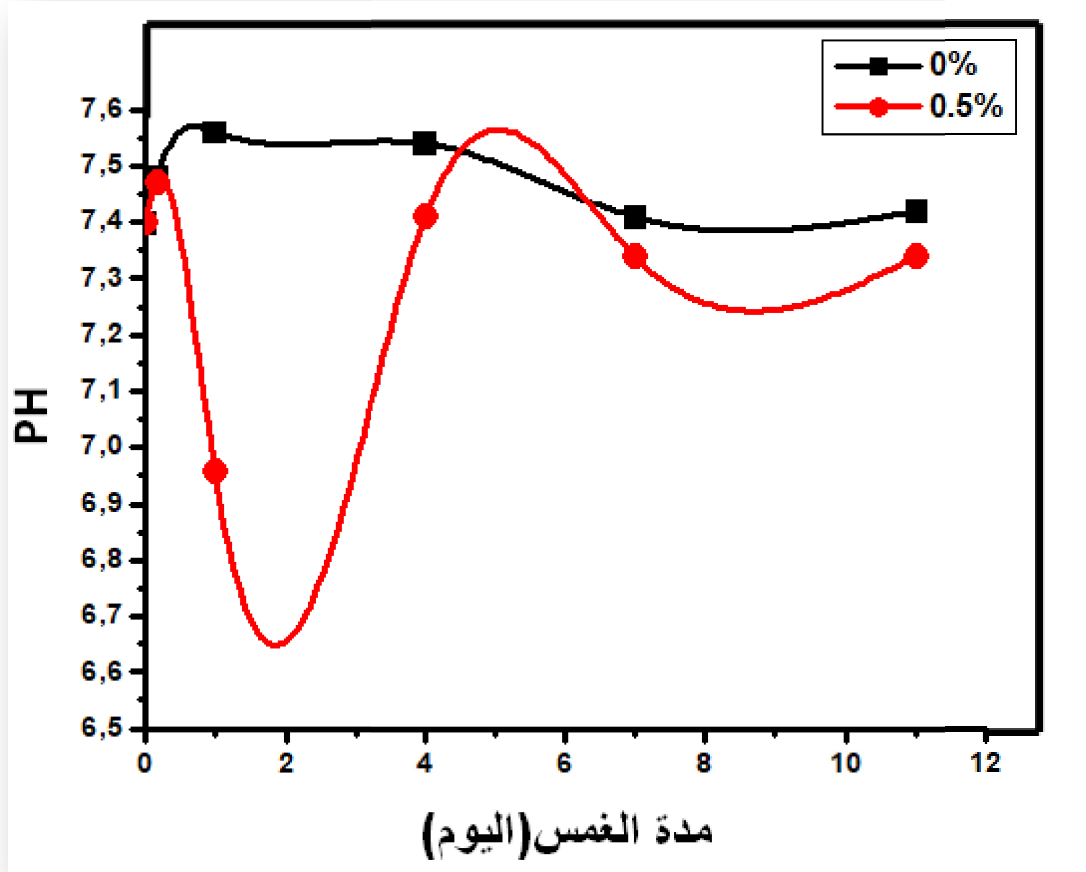
أيضا أظهرت النتائج أن نطاق درجة الحموضة **7.56 - 7.41** لعينات الديوبسايد من دون الإضافة والنطاق **7.47 - 6.96** بالنسبة للعينات المضاف لها المغمورة في ال **SBF**، كانت ملائمة لزراعة الخلايا العظمية خارج الجسم وهذا مقارنة بالتقارير والأبحاث النظرية **PH<8.9 [74]** وهذا مؤشر جيد لإمكانية استعماله لزراع الخلايا العظمية في الجسم الحي.



الشكل III-4- تغيير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المحضرة من دون إضافة.



الشكل III-5- تغيير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المحضرة بعد إضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.



الشكل III-6 مقارنة تغير درجة الحموضة بدلالة زمن الغمس في SBF للعينة المحضرة دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.

III- 3 دراسة تغير التركيب الكيميائي (التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR) بعد الغمس في SBF:

من أجل تحديد التركيب الكيميائي لعينة الديوبسايد النقي من دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم والملبدة عند 1250°C لمدة ساعتين (مسحوق $\leq 200\ \mu\text{m}$) بعد الغمس في سائل الجسم المقلد (SBF) لمدة 11 يوماً، تم تحليلهما باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR، حيث تم مسح مجال الترددات $400-4000\ \text{cm}^{-1}$ فتحصلنا على الطيف الموضح في (الشكل-7) و(الشكل-8)، الذي يتضح من خلالهما تشكل طبقة الأباتيت المتوقع .

1- نتائج التركيب الكيميائي للعينة من دون إضافة بعد الغمس في SBF

إن الملاحظ من خلال منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR الشكل III-7 هو ظهور الترددات المميزة للبنية Si-O في حدود 860cm^{-1} و 911cm^{-1} و 969cm^{-1} وأيضا 1071cm^{-1} ، وهي تعتبر النمط المميز للديوبسايد وكذا ظهور المجموعة الخاصة بالسيليكات O-Si-O عند 634cm^{-1} ، لاحظنا أيضا قمة عند 510cm^{-1} المميزة للرابطة O-Mg-O [46-43]. كما لاحظنا ظهور خطوط امتصاص تختلف عن تلك الخاصة بمركب الديوبسايد المرجعي وهي أنماط الإهتزاز الأساسية الممتدة عند 958cm^{-1} و 1011cm^{-1} و 1036cm^{-1} بالإضافة إلى 1056cm^{-1} المميزة للرابطة PO_4^{3-} في الأباتيت [31]، كما لاحظنا وجود نمط اهتزاز مميز آخر ابتداء من 3300cm^{-1} الذي يرجع وبشكل واضح لحضور مجموعة ال O-H التابعة لمرحلة الأباتيت [46-43]، بالإضافة إلى ذلك ظهور شريط امتصاص ممتد من 1412cm^{-1} إلى 1572cm^{-1} المميز للرابطة C-O الخاص بـ CO_3^{2-} [31] ما يدل على أن الهيدروكسيد أباتيت المتشكل كربوني والذي يعرف باسم الهيدروكسي-كربون-أباتيت (HCA).

2- نتائج تغير التركيب الكيميائي للعينة بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 بعد الغمس في SBF

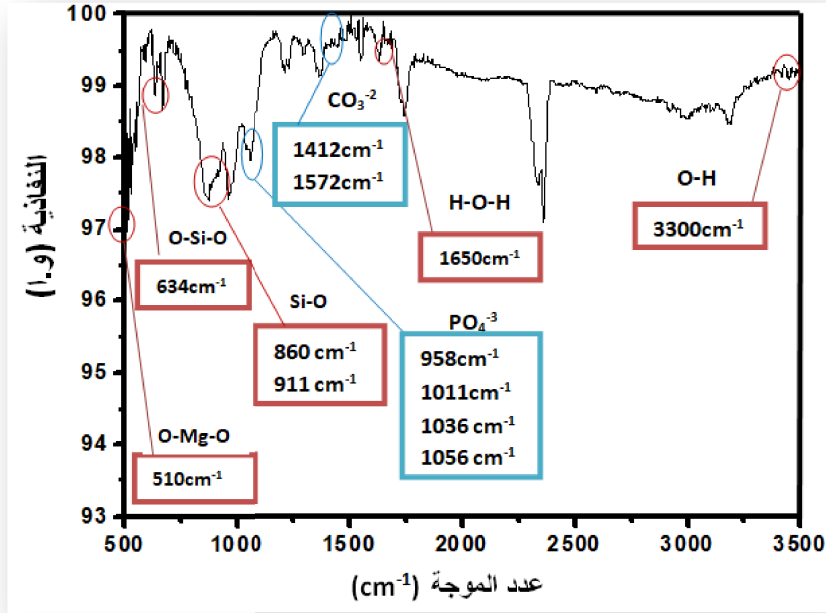
يوضح طيف العينة المضاف لها 0.5% من كربونات الصوديوم والتي تم غمسها لمدة 11 يوماً في ال SBF المبين في الشكل III-8 هو أيضا ظهور القمة المميزة للبنية Si-O في حدود 865cm^{-1} مع ملاحظة عدم ظهور (اختفاؤها) الأنماط عند 911cm^{-1} و 969cm^{-1} وأيضا 1071cm^{-1} وهذا بالمقارنة مع العينة دون إضافة (الشكل III-9)، بينما ظهرت خطوط امتصاص عند 640cm^{-1} و 665cm^{-1} الخاصة بالسيليكات (O-Si-O)، لاحظنا أيضا ظهور القمة المميزة للرابطة (O-Mg-O) عند 510cm^{-1} [46-43]. كما لاحظنا ظهور خطوط امتصاص تختلف عن تلك الخاصة بمركب الديوبسايد المرجعي وهي أنماط الإهتزاز الأساسية عند 961cm^{-1} و

1035cm^{-1} المميزة للرابطة PO_4^{3-} في الأباتيت [31]، حيث لاحظنا أن قمم الفوسفات هذه أصبحت حادة وأكثر شدة (ذات عمق وسمك أكبر) وهذا مقارنة بالعينة دون إضافة، في إشارة واضحة على نمو طبقة الأباتيت خارج الجسم على سطح العينة ذات الاضافة باكثر فعالية منه للعينة دون إضافة. كما لاحظنا وجود نمط اهتزاز مميز آخر ابتداءا من 3300cm^{-1} الذي يرجع وبشكل واضح لحضور مجموعة الـ O-H التابعة لمرحلة الأباتيت [43-46]، بينما لاحظنا ظهور شريط امتصاص ممتد من 1461cm^{-1} إلى 1574cm^{-1} والذي يوافق الترددات 1461cm^{-1} و 1478cm^{-1} و 1503cm^{-1} و 1574cm^{-1} المميز للرابطة C-O الخاص بـ CO_3^{2-} ما يؤكد أن الهيدروكسيدأباتيت المتشكل كربوني والذي يعرف باسم الهيدروكسي-كربون-أباتيت (HCA) وهو غير ستوكيومترى بنسبة $\text{CaP} < 1.667$

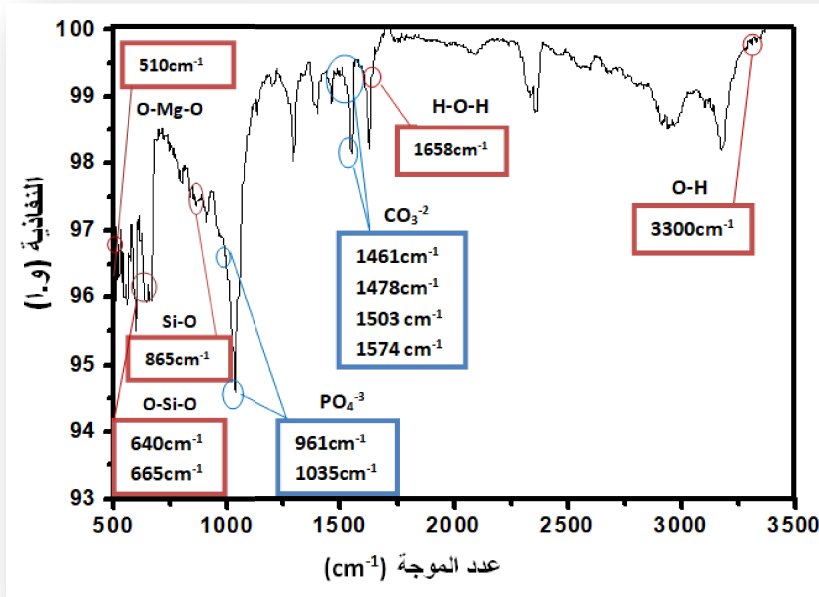
3- الاستنتاج:

● إن ما يمكن استخلاصه من خلال دراسة ومقارنة نتائج التحليل بواسطة FTIR لمسحوق عينات الديوبسايد دون إضافة و بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم بعد غمسها في محلول SBF، هو أن هذه النتائج تؤكد أن الأباتيت المشكل على الديوبسايد في سائل الجسم المقلد هو كربونات الأباتيت (CHA)، الذي يماثل تركيب إباتيت العظام الحية.

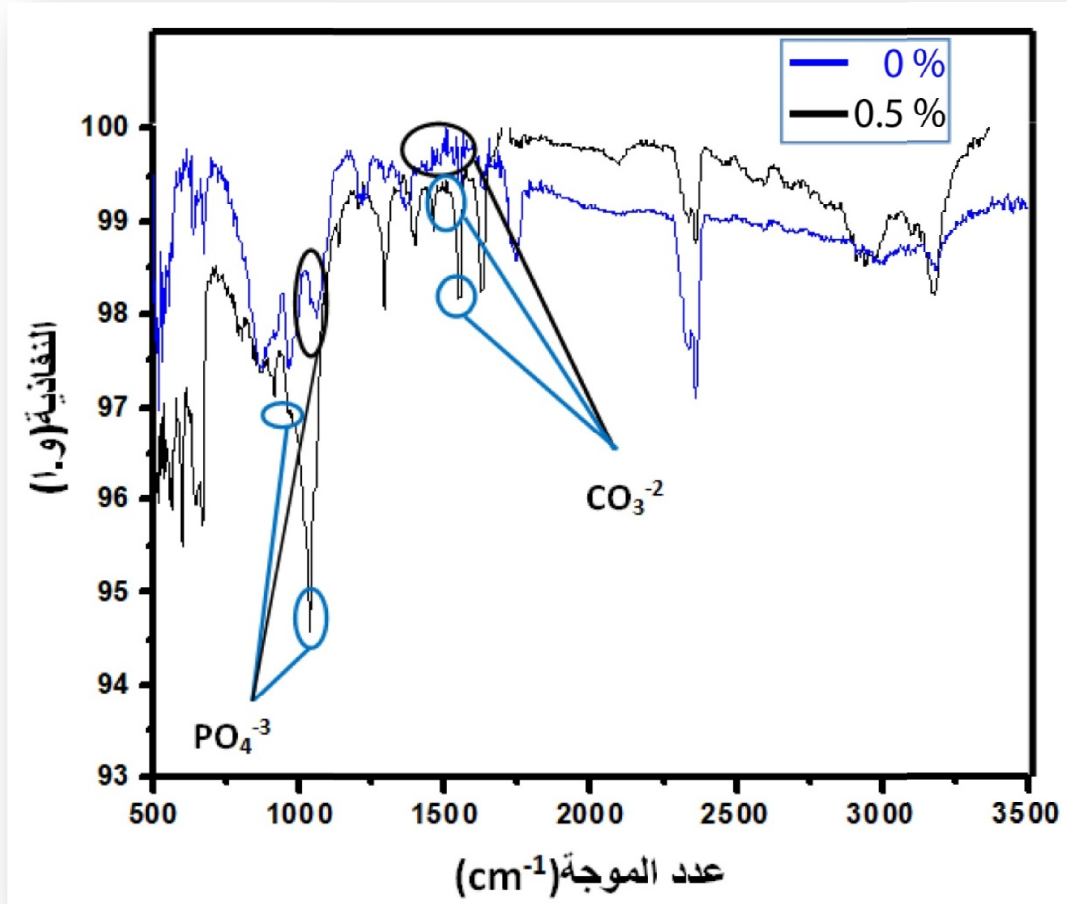
● وقد أشارت نتائج تغير تركيز ايونات الكالسيوم ودرجة الحموضة إلى الانحلال الجزئي لحبيبات الديوبسايد دون اضافة و بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 وهذا عند بداية الغمس، وقد اثبتت الاضافة فعاليتها بالنسبة للترسيب فقد كان أسبق مقارنة بالعينات دون اضافة وهذا راجع لكثافتها العالية الأمر الذي يمنحها مقاومة تآكل أطول داخل الجسم، مما يعطي مجالا زمنيا مناسباً لتحفيز تشكل العظم على عكس العينة من دون إضافة، لتتشكل في الاخير طبقة من كربونات الهيدروكسيد-أباتيت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(6-X)(\text{CO}_3)_X(\text{OH})_{2-X})$ على سطح الديوبسايد التي يمكنها تحفيز النمو الذاتي للنسيج العظمي، وهذا خلال فترات زمنية مبكرة للعينات دون اضافة و بإضافة 0.5% من Na_2CO_3 ، مما يرجح إمكانية اعتماده كمادة نشطة حيويًا.



الشكل III-7 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينة ديوبسايد دون إضافة 0.5% والملبدة عند 1250°C بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم.

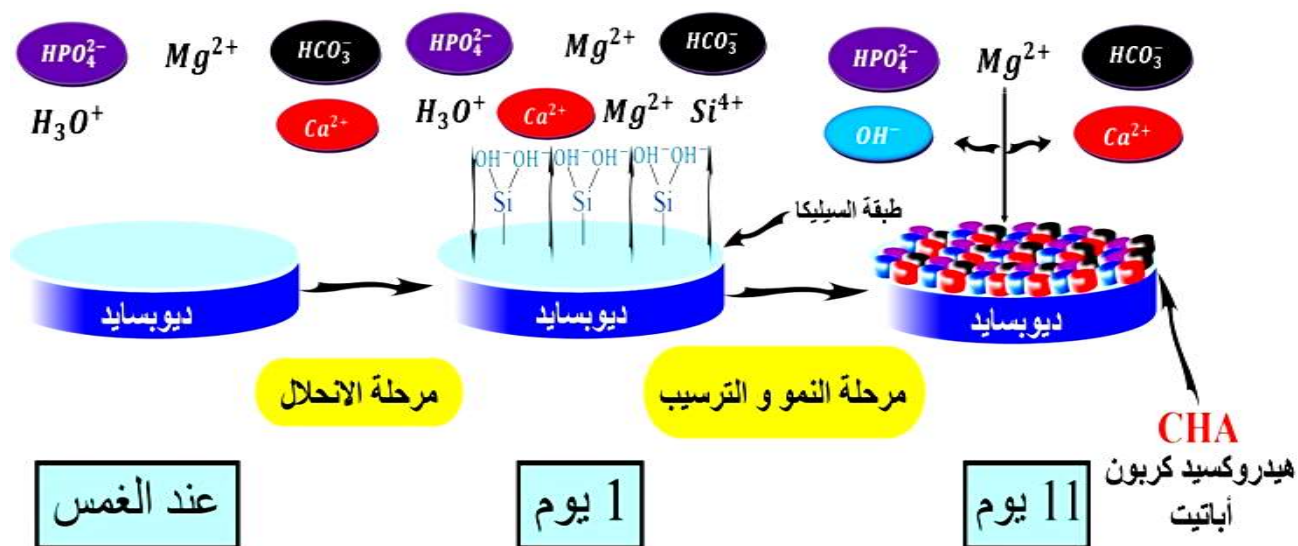


الشكل III-8 منحنى التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء FTIR لعينة ديوبسايد محضرة بإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم، والملبدة عند 1250°C بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم.

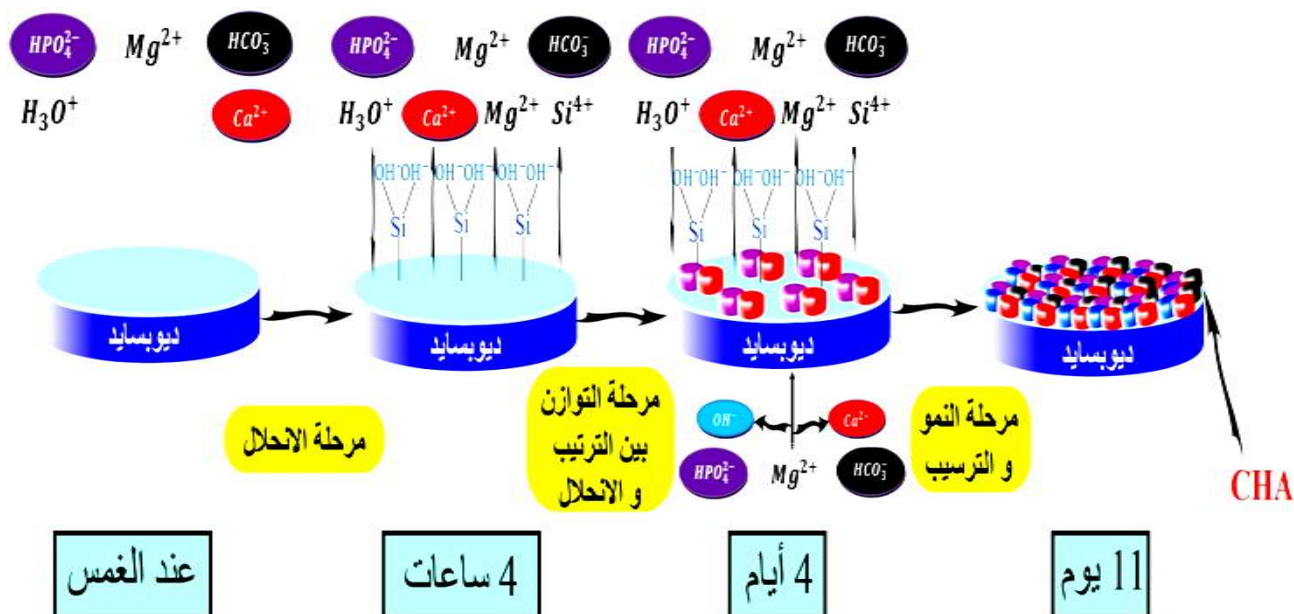


الشكل III-9 مقارنة نتائج التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينة المحضرة دون إضافة وبإضافة 0.5% من كربونات الصوديوم والملبدة عند 1250°C بعد الغمس في SBF لمدة 11 يوم.

(a)



(b)



الشكل III-10 مخطط توضيحي لمراحل التفاعل ديوبسايد- سائل الجسم المقلد (SBF)

(a) من دون إضافة و (b) بعد إضافة 0.5% من كربونات الصوديوم.

خلاصة عامة

تطرقنا في المرحلة الأولى من هذه الدراسة لتأثير إضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم باتباع تركيز أيونات الكالسيوم Ca^{+2} عند غمس عينات الديوبسايد في محلول الجسم المقلد (SBF) لفترات زمنية محدّدة. وقد أشارت النتائج إلى وجود تبادل أيوني بين مساحيق الديوبسايد المحضرة والسائل المقلد لبلازما الدم وهذا خلال كل من فترة الانحلال ومرحلة الترسيب، كما استنتجنا أسبقية الترسيب للعينات بإضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم.

لاحظنا في المرحلة الثانية من الدراسة والمتعلقة بدراسة تأثير نسبة إضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم على درجة الحموضة، أن نطاق درجة الحموضة لعينات الديوبسايد من دون الإضافة كان **7.41 - 7.56** وأن هذا النطاق بالنسبة للعينات المضاف لها **0.5%** من Na_2CO_3 كان **6.96 - 7.47**. وكل منهما ملائم لزراعة الخلايا العظمية، مع تميز العينات ذات نسبة الإضافة بأسبقية الترسيب واستمرارية الانحلال (عملية تنوي ونمو للأباتيت أكثر فعالية).

قمنا في المرحلة الأخيرة والأساسية من بحثنا بدراسة تغير التركيب الكيميائي للديوبسايد المحضر للتحقق من تأثير إضافة **0.5%** من كربونات الصوديوم على الخصائص الحيوية، وذلك بالتليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، أين تبين اجمالاً تشكل طبقة الهيدروكسيد-أباتيت المكرين (HCA) المنتظر منه تحفيز النمو الذاتي للنسيج العظمي على سطح عينات الديوبسايد (المحضر)، وأنه HCA ينمو ويتبلور على سطح المادة الحيوية بعد 11 يوم من الغمس للعيونة ذات الإضافة بأكثر فعالية منه للعيونة دون إضافة.

المراجع



المراجع

- [1] HARABI, A., BOUZERARA, F., et CONDOM, Sylvie. Preparation and characterization of tubular membrane supports using centrifugal casting. *Desalination and Water Treatment*, 2009, vol. 6, no 1-3, p. 222-226.
- [2] HARABI, Abdelhamid, HARABI, Esmâ, CHEHLATT, Sihem, et al. Effect of B_2O_3 on mechanical properties of porous natural hydroxyapatite derived from cortical bovine bones sintered at 1,050 C. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no 12, p. 5303-5309.
- [3] HARABI, Esmâ, HARABI, Abdelhamid, MEZAH, Fatima-Zohra, et al. Effect of P_2O_5 on mechanical properties of porous natural hydroxyapatite derived from cortical bovine bones sintered at 1,050 C. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no 12, p. 5297-5302.
- [4] HARABI, Abdelhamid, GUERFA, Fatiha, HARABI, Esmâ, et al. Preparation and characterization of new dental porcelains, using K-feldspar and quartz raw materials. Effect of B_2O_3 additions on sintering and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 65, p. 33-42.
- [5] HENCH, Larry L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, vol. 74, no 7, p. 1487-1510.
- [6] JANOT, Christian et ILSCHNER, Bernhard. *Matériaux émergents*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [7] ECRAIVAIN, L. *Technique de l'Ingénieur*. A, 1986, vol. 7290, p. 1-23.
- [8] PHILIBERT, J. *Recueil de communication*. Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, 1985, p. 2-16.
- [9] CHAUPAI, M. *Technique de l'ingénieur*. A, 1996, vol. 20, no 10, p. 1-9.
- [10] F. BOUZERARA, thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (1998)
- [11] VATAN, André. *Manuel de sédimentologie*. Éditions Technip, 1967.
- [12] YIN, Qingrui, ZHU, Binghe, et ZENG, Huarong. *Microstructure, property and processing of functional ceramics*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [13] ALIPRANDI, Giovanni, PORFIRIONE, M. A., JOUENNE, C. A., et al. Matériaux réfractaires et céramiques techniques: éléments de céramurgie et de technologie. Septima, 1996.
- [14] RICHERSON, David W. et LEE, William E. Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design. CRC press, 2018.
- [15] CHERMANT, Jean-Louis. Les céramiques thermomécaniques. Presses du CNRS, 1989.
- [16] HENCH, Larry L. An introduction to bioceramics. World scientific, 1993.
- [17] HENESS, G. et BEN-NISSAN, B. Innovative bioceramics. In : Materials forum. 2004.
- [18] S. Zouai , Thèse doctorat en science , Université de Constantine , Algérie , (2013)
- [19] HENCH, Larry L. Bioceramics: from concept to clinic. Journal of the american ceramic society, 1991, vol. 74, no 7, p. 1487-1510.
- [20] MING, He, REN, Zhang Shu, et HUA, Zhou Xiao. Characterization and analysis of CaO–SiO₂–B₂O₃ ternary system ceramics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, vol. 22, p. 389-393.
- [21] NONAMI, Toru et TSUTSUMI, Sadami. Study of diopside ceramics for biomaterials. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999, vol. 10, no 8, p. 475-479.
- [22] SOUZA, Júlio, HOTZA, Dachamir, HENRIQUES, Bruno, et al. (ed.). Nanostructured biomaterials for cranio-maxillofacial and oral applications. Elsevier, 2018.
- [23] Department of Metals and Materials Engineering, « Ceramics for Non-Ceramists: Body of Basic Knowledge for Materials Engineering Courses », The University of British Columbia, Vancouver (1998), www.mmat.ubc.ca/other/courses/mmat382.
- [24] DOROZHKIN, Sergey V. Bioceramics of calcium orthophosphates. Biomaterials, 2010, vol. 31, no 7, p. 1465-1485.
- [25] HULBERT, S. F., TALBERT, C. D., et KLAWITTER, J. J. Investigation of the potencial of ceramics for surgical applications. Biomaterials: Bioengineering applied to materials for hard and soft tissue replacement, 1971, vol. 1, p. 3-77.
- [26] WOPENKA, Brigitte et PASTERIS, Jill D. A mineralogical perspective on the apatite in bone. Materials Science and Engineering: C, 2005, vol. 25, no 2, p. 131-143.
- [27] N.A.S. Mohd Pu'ad a. Materials Today: Proceedings

- [28] SUCHANEK, Wojciech et YOSHIMURA, Masahiro. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of materials research*, 1998, vol. 13, no 1, p. 94-117.
- [29] LU, Yushen, DONG, Wenkai, DING, Junjie, et al. Hydroxyapatite nanomaterials: synthesis, properties, and functional applications. In : *Nanomaterials from clay minerals*. Elsevier, 2019. p. 485-536.
- [30] BANO, Nazia, JIKAN, Suzi Salwah, BASRI, Hatijah, et al. XRD and FTIR study of A&B type carbonated hydroxyapatite extracted from bovine bone. In : *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2019. p. 020100.
- [31] BARRALET, J., BEST, S., et BONFIELD, W. Carbonate substitution in precipitated hydroxyapatite: an investigation into the effects of reaction temperature and bicarbonate ion concentration. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 1998, vol. 41, no 1, p. 79-86.
- [32] HENCH, Larry L. et KEMP, Paul. *Future strategies for tissue and organ replacement*. London : Imperial College Press, 2002.
- [33] TEN CATE, J. M. et FEATHERSTONE, J. D. B. Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 1991, vol. 2, no 3, p. 283-296.
- [34] O'DONNELL, M. D., WATTS, S. J., HILL, R. G., et al. The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime-phosphosilicate glasses. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, vol. 20, p. 1611-1618.
- [35] VALLET-REGÍ, María et RUIZ-HERNÁNDEZ, Eduardo. Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no 44, p. 5177-5218.
- [36] KINGERY, W. David, BOWEN, Harvey Kent, et UHLMANN, Donald R. *Introduction to ceramics*. John wiley & sons, 1976.
- [37] BARIAND, Pierre, POIROT, Jean-Paul, et DUCHAMP, Michel. *Larousse des pierres précieuses: fines, ornementales, organiques*. (No Title), 1998.
- [38] HAMILTON, Victoria E. Thermal infrared emission spectroscopy of the pyroxene mineral series. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2000, vol. 105, no E4, p. 9701-9716.
- [39] KALINKINA, Elena V., KALINKIN, Alexander M., FORSLING, Willis, et al. Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside. *International journal of mineral processing*, 2001, vol. 61, no 4, p. 273-288.

- [40] BATTEY, Maurice Hugh et PRING, Allan. Mineralogy for students. Prentice Hall, 1997.
- [41] PHILIBERT, J. Recueil de communication. Deuxième Séminaire des Sciences des Matériaux, Université de Constantine, 1985, p. 2-16.
- [42] JUNG, In-Ho, DECTEROV, Sergei A., et PELTON, Arthur D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO–MgO–SiO₂ system. Journal of the European Ceramic Society, 2005, vol. 25, no 4, p. 313-333.
- [43] CAUCIA, Franca, SCACCHETTI, Maurizio, MARINONI, Luigi, et al. An Attractive Blue Diopside from Sissone Valley, Western Alps, Italy. Minerals, 2021, vol. 11, no 8, p. 837.
- [44] TAS, A. Cüneyt. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. Journal of the European Ceramic Society, 2000, vol. 20, no 14-15, p. 2389-2394.
- [45] KONTONASAKI, Eleana, ZORBA, T., PAPADOPOULOU, L., et al. Hydroxy carbonate apatite formation on particulate bioglass in vitro as a function of time. Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 2002, vol. 37, no 11, p. 1165-1171.
- [46] MIHAILOVA, B., KOLEV, B., BALAREW, C., et al. Vibration spectroscopy study of hydrolyzed precursors for sintering calcium phosphate bio-ceramics. Journal of materials science, 2001, vol. 36, p. 4291-4297.
- [47] NAGAR, Rahul. Preparation of diopside by novel sol-gel method using rice husk ash as silica source. 2011. Thèse de doctorat.
- [48] PU'AD, NAS Mohd, HAQ, RH Abdul, NOH, H. Mohd, et al. Synthesis method of hydroxyapatite: A review. Materials Today: Proceedings, 2020, vol. 29, p. 233-239.
- [49] KOKUBO, Tadashi, KUSHITANI, Hand, SAKKA, S., et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. Journal of biomedical materials research, 1990, vol. 24, no 6, p. 721-734.
- [50] KOKUBO, Tadashi. Bioactive glass ceramics: properties and applications. Biomaterials, 1991, vol. 12, no 2, p. 155-163.
- [51] Cizeron G., " Le Frittage ", Institut de Céramique Française, pp. 1-17(1968)
- [52] JORAND, Y. et D'ETAT, Thèse. Institut National des Science Appliquées de Lyon. 1990.
- [53] MR KHADRAOUI, Chérif. Frittage et oxydation de l'intermétallique Ni₃Al. 2016. Thèse de doctorat. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri.

- [54] OLMOS, L. Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète. 2009. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.
- [55] C. A. JOUENNE « Traité de Céramique et De Matériaux Minéraux » Ed .Septima ... Le Fritage » Institut de Céramique Française, France, p : 1-17 (1968)
- [56] EBRAHIMPOUR, Omid. Fabrication of Mullite-Bonded Porous SiC Ceramics from Multilayer-Coated SiC Particles Through Sol-Gel and In-Situ Polymerization Techniques. 2013. Thèse de doctorat. École Polytechnique de Montréal.
- [57] JORAND, Y. et D'ETAT, Thèse. Institut National des Science Appliquées de Lyon. 1990.
- [58] « Dolomite– A Useful Mineral – IspatGuru ». <https://www.ispatguru.com/dolomite-a-useful-mineral/>
- [59] BOYNTON, Robert S. Chemistry and technology of lime and limestone. 1966.
- [60] BURNS, Stephen J., MCKENZIE, Judith A., et VASCONCELOS, Crisogono. Dolomite formation and biogeochemical cycles in the Phanerozoic. Sedimentology, 2000, vol. 47, p. 49-61.
- [61] HARABI, A. et ZOUAI, S. Un procédé d'élaboration du diopside bioactive, à partir de la dolomite locale et de SiO₂, en utilisant des fours conventionnel et micro-ondes.
- [62] M. ANOUNE, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie (1994)
- [63] KINGERY, W. David, BOWEN, Harvey Kent, et UHLMANN, Donald R. Introduction to ceramics. John wiley & sons, 1976.
- [64] PHILIPP, H. R. Silicon dioxide (SiO₂)(glass). In : Handbook of optical constants of solids. Academic Press, 1997. p. 749-763.
- [65] A. Guechi, Thèse de Doctorat en Science, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [66] KIANFAR, Ehsan, SALIMI, Mahmoud, PIROUZFAR, Vahid, et al. Synthesis and modification of zeolite ZSM-5 catalyst with solutions of calcium carbonate (CaCO₃) and sodium carbonate (Na₂CO₃) for methanol to gasoline conversion. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2018, vol. 16, no 7.
- [67] SRINATH, Palakurthy, AZEEM, P. Abdul, REDDY, K. Venugopal, et al. A novel cost-effective approach to fabricate diopside bioceramics: A promising ceramics for orthopedic applications. Advanced Powder Technology, 2021, vol. 32, no 3, p. 875-884.

- [68] GARCÍA CARRODEGUAS, R., CÓRDOBA, E., DE AZA, A. H., et al. Bone-like apatite-forming ability of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ceramics in simulated body fluid. In : Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd, 2009. p. 103-106.
- [69] S. Zouai, Thèse doctorat en science, Université de Constantine, (Algérie), 2013.
- [70] YOSHIZAWA, Sayuri, BROWN, Andrew, BARCHOWSKY, Aaron, et al. Magnesium ion stimulation of bone marrow stromal cells enhances osteogenic activity, simulating the effect of magnesium alloy degradation. Acta biomaterialia, 2014, vol. 10, no 6, p. 2834-2842.
- [71] NABIYOUNI, Maryam, BRÜCKNER, Theresa, ZHOU, Huan, et al. Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications. Acta biomaterialia, 2018, vol. 66, p. 23-43.
- [72] SHI, Donglu, JIANG, Gengwei, et WEN, Xuejun. In vitro bioactive behavior of hydroxylapatite-coated porous Al_2O_3 . Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2000, vol. 53, no 5, p. 457-466.
- [73] ROUMELI, E., GOUDOURI, O. M., YOGANAND, C. P., et al. Study of the Bioactive Behavior of Hydroxyapatite/ $\text{SiO}_2@()$ -CaO-MgO Glass-Ceramics Synthesized by Transferred Arc Plasma (TAP). Bioceramics Development and Applications, 2011, vol. 1.
- [74] WU, Chengtie, RAMASWAMY, Yogambha, et ZREIQAT, Hala. Porous diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue engineering. Acta biomaterialia, 2010, vol. 6, no 6, p. 2237-2245.