

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحياً

* علي زهيري، ** د. محمد غفر، *** د. حسام الركاد

المخلص

في هذه الدراسة، تم تحضير جسيمات نانوية من هيدروكسي أباتيت باستخدام خام الفوسفات السوري، باستخدام تقنية الذوبان وإعادة الترسيب بوجود المادة الفعالة سطحياً سيتيل تتراميتيل أمونيوم برميد CTAB. أكدت نتائج التوصيف باستخدام تقنيات XRD و FTIR و SEM و BET و EDX. نجاح تحضير مادة ذات بنية بلورية نقية ومساحة سطحية عالية بلغت $94 \text{ م}^2/\text{غ}$ ، مع تكون جسيمات نانوية متجمعة بأبعاد أقل من 100 نانومتر، أظهر التحليل العنصري نسبة ذرية مرتفعة للكالسيوم إلى الفوسفور (2.3) مما يشير إلى حدوث استبدال أيوني في الشبكة البلورية. تثبتت هذه النتائج جدوى استخدام الخام المحلي في إنتاج هيدروكسي أباتيت نانوي ذي خصائص جيدة.

الكلمات المفتاحية: خام الفوسفات السوري، هيدروكسي أباتيت، مواد نانوية، المجهر الإلكتروني الماسح، المساحة السطحية.

*طالب دكتوراه في المعهد العالي لبحوث البيئة-قسم الكيمياء البيئية-جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)-سورية :

Email: ali.zhairy@gmail.com

ali.zhairy@latakia-univ.edu.sy

**أستاذ مساعد-المعهد العالي لبحوث البيئة - قسم الكيمياء البيئية-جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)-سورية

***مدرس -كلية العلوم- قسم الكيمياء- جامعة اللاذقية(تشرين سابقاً)- سورية

Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite from Syrian phosphate ore with CTAB as a surfactant

*Ali Zhairy ,**DR. Muhammad Ghafar, ***DR. Hussam Alrakkad, **

Abstract

In this study, nanohydroxyapatite particles were synthesized using Syrian phosphate ore through a dissolution–reprecipitation technique in the presence of the surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Characterization results obtained by XRD, FTIR, SEM, BET, and EDX analyses confirmed the successful preparation of a material with a pure crystalline structure and a high specific surface area of 94 m²/g. The particles were found to be agglomerated nanostructures with sizes below 100 nm. Elemental analysis revealed a high calcium-to-phosphorus atomic ratio (2.3), indicating ionic substitution within the crystal lattice. These findings demonstrate the feasibility of utilizing local phosphate ore to produce nanohydroxyapatite with favorable structural and surface properties.

Key words: Syrian phosphate ore, hydroxyapatite, nanomaterials, scanning electron microscopy (SEM), surface area.

* PhD student - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Lattakia University –Syria

** Associate Professor - Higher Institute for Environmental Research - Department of Environmental Chemistry - Lattakia University -Syria.

*** Assistant Professor - Faculty of science -Department of Chemistry – Lattakia University – Syria.

1. مقدمة:

تُعرّف الجسيمات النانوية بأنها جسيمات صلبة أو مشتتات جسيمية يتراوح حجمها بين 10 و 100 نانومتر [1]. من بين العديد من المواد النانوية المعروفة، يحظى الهيدروكسي أباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ باهتمام علمي كبير نظراً لخصائصه المميزة مثل الثبات الكيميائي العالي والنشاط الحيوي الممتاز بالإضافة إلى إمكانية تعديله لتلبية متطلبات تطبيقية متنوعة. ونتيجةً لذلك، فقد استُخدم على نطاق واسع في العديد من التطبيقات، بما في ذلك المواد الخزفية الحيوية وهندسة أنسجة العظام ومعالجة التلوث البيئي والتحفيز الضوئي والتحفيز غير المتجانس والتطبيقات الطبية وتخزين الطاقة [2-10].

تُشرت العديد من الدراسات حول طرائق تحضير هيدروكسي الأباتيت، مثل الترسيب المشترك وتقنية الـ Sol-Gel والطريقة السيراميكية والطريقة الهيدروحرارية وطريقة التحضير باستخدام مستخلصات نباتية [11-15]. وتركز معظم هذه الدراسات على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمساحيق المحضرة من مصادر تجارية شائعة كالأكاسيد أو الأملاح المعدنية. تعتمد طرائق التحضير الكيميائية التقليدية للهيدروكسي أباتيت على أملاح تجارية كمصادر للكالسيوم والفسفور. إلا أنها تعد مكلفة نظراً لاعتمادها على مواد أولية مستوردة. ومن هنا ظهرت الحاجة إلى إيجاد بدائل طبيعية متوفرة وبتكلفة أقل. وقد تناولت بعض الدراسات تحضير الهيدروكسي أباتيت من مصادر طبيعية، ويُعتبر خام الفوسفات من أهم هذه المصادر [16-18].

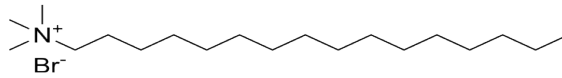
وتُعدّ خامات الفوسفات في سورية من أهم الثروات الباطنية الاستراتيجية بعد النفط، إذ يبلغ إنتاج البلاد منها سنوياً نحو 2.5 مليون طن من الخام الفوسفاتي القابل للتصدير. ويُخصّص جزء من هذا الإنتاج لتصنيع الأسمدة الفوسفاتية محلياً، بينما يُصدّر الجزء المتبقي. وتُعدّ مناجم الشرقية وخنيفيس من أبرز المواقع المستثمرة حالياً في هذا المجال [19].

سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB):

يُعد مركب سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد، المعروف اختصاراً بـ CTAB، من المواد الفعالة سطحياً ذات الشحنة الموجبة، ويتميز بصيغته الجزيئية $C_{19}H_{42}BrN$ وكتلته المولية التي تبلغ حوالي 364.46 غرام/مول ويظهر الشكل 1 الصيغة الهيكلية. يظهر هذا المركب في الحالة

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحية

الفيزيائية كمادة صلبة بلورية بيضاء ذات قوام شمعي، وهو قابل للذوبان في الماء وبعض المذيبات العضوية مثل الميثانول والإيثانول. يتألف مركب CTAB من كاتيون أمونيوم رباعي يحوي سلسلة ألكيلية طويلة مؤلفة من 16 ذرة كربون (السيثيل)، وثلاث مجموعات ميثيل مرتبطة بذرة النيتروجين المركزية، إضافة إلى أنيون بروميد كمرافق، تتبع أهمية CTAB من فعاليته السطحية العالية، إذ يُعتبر من العوامل الخافضة للتوتر السطحي، ويشكل ميثلات في المحاليل المائية عند بلوغه التركيز الحرج لتكوين الميثيلات (CMC)، والذي يتراوح عادة بين 0.9 إلى 1.0 ملي مول/لتر. هذه الخاصية تجعله قادرًا على تنظيم وتوجيه نمو الجسيمات النانوية والتحكم في شكلها وحجمها، خاصة في تحضير المواد النانوية مثل السيليكا المسامية وهيدروكسي أباتيت النانوي، حيث يلعب دورًا رئيسيًا في تحديد البنية النهائية للمواد الناتجة [20-24].



الشكل 1 الصيغة الهيكلية لـ CTAB

2. هدف البحث :

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تطوير طريقة مبتكرة لتحضير هيدروكسي الأباتيت تكون منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، وذلك باستخدام موارد معدنية متوفرة محلياً وباستخدام مركب CTAB كمادة فعالة سطحياً لتقليل تكاليف الحبيبات وتعزز تشتتها. وقد أُنجزت عملية التحضير عند درجة حرارة الغرفة من خلال الاعتماد على آلية انحلال-ترسيب باستخدام خام الفوسفات السوري كمصدر أولي. وتمتاز هذه الطريقة بانخفاض الحاجة للمواد الكيميائية، وإمكانية التوسع

فيها باستخدام مواد خام متوفرة بكثرة، مما يضيف عليها ميزة اقتصادية هامة. كما يهدف البحث إلى دراسة الخصائص الرئيسية (البلورية، والمورفولوجية، والتركيبية) لهيدروكسي الأباتيت النانوي المُحصَّر وفق مبادئ الكيمياء الخضراء، لاستخدامه في تطبيقات عملية متنوعة.

3. أهمية البحث:

تتمركز أهمية البحث في تطوير طريقة لتحضير هيدروكسي الأباتيت بأبعاد نانوية باستخدام خام الفوسفات السوري مصدراً طبيعياً للفوسفات والكالسيوم، وذلك بطريقة الذوبان وإعادة الترسيب في شروط آمنة بيئياً و ملائمةً اقتصادياً باستخدام المادة الفعالة سطحياً سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم برميد CTAB.

4. طرائق البحث ومواده:

1.4. الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ميزان إلكتروني عالي الدقة من ماركة Shimadzu بدقة ± 0.001 غرام.
- خلاط مغناطيسي من ماركة Yellowline.
- جهاز قياس الأس الهيدروجيني (pH meter) من نوع Metrohm.
- فرن تجفيف كهربائي بدرجة حرارة تتراوح من 0 إلى 250 °م من ماركة Nuve Fn400.
- مرمدة كهربائية (فرن تكليس) بدرجة حرارة تصل حتى 1100 °م من ماركة Lenton.

2.4. المواد المستخدمة:

الفوسفات الخام:

تم الحصول على عينات من الفوسفات الطبيعي من الشركة العامة للفوسفات من منجم خنيفيس في محافظة حمص، وقد زُودت العينات بشهادة تحليل كيميائي من قبل الشركة المذكورة، تضمنت النسب المئوية للمكونات الرئيسية كما موضح في الجدول (1).

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحية

الجدول (1) النسب المئوية لمكونات الفوسفات (الشركة العامة للفوسفات)

المكون	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F	Cl	CO ₂	H ₂ O
النسبة المئوية	33.26	52	6	0.12	0.1	0.65	2.61	0.039	7.17	7.4

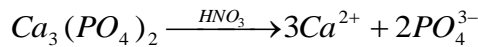
كما تم استخدام المواد الكيميائية التالية:

حمض الازوت (65%) ماءات الأمونيوم (25%)، إيثانول (95%)، ماء مقطر، CTAB.

3.4. تحضير هيدروكسي الأباتيت النانوي:

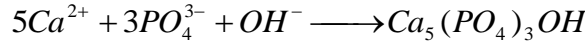
تم تحضير هيدروكسي الأباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري باستخدام طريقة الإذابة وإعادة الترسيب مع تعديلات على الطرائق الموصوفة سابقاً [25-27] (تتضمن التعديلات زيادة زمن انحلال الفوسفات الخام، وزيادة عدد مرات غسل المنتج النهائي مع تغيير نسبة الكحول والماء في محلول الغسل). كما هو موضح في الشكل 2، بدأت العملية بإذابة 50 غراماً من مسحوق خام الفوسفات المطحون في لتر واحد من محلول حمض الازوت بتركيز 0.5 مول/لتر، والذي تم تحضيره بإضافة 35 مل من حمض الازوت المركز (بتركيز 65%) إلى الماء المقطر، وتمديد الحجم إلى ليتر واحد. بلغت قيمة الحموضة فيه حوالي pH=0.3. بعد ذلك، تم تحريك المزيج باستخدام محرك مغناطيسي لمدة 6 ساعات عند درجة حرارة الغرفة حتى ارتفعت قيمة pH إلى حوالي 2 نتيجة الانحلال التام، ثم فصلت الشوائب غير الذائبة (وأهمها السيلكا والطين) بالابانة والترشيح.

ويمكن التعبير عن انحلال مكونات الفوسفات بالمعادلة التالية:



بعد الترشيح، تمت إضافة سيتيل ثلاثي ميثيل أمونيوم بروميد (CTAB) بتركيز 1mMol/L ثم بعد ذلك أضيف محلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز 25% تدريجياً وتحت تحريك مستمر حتى

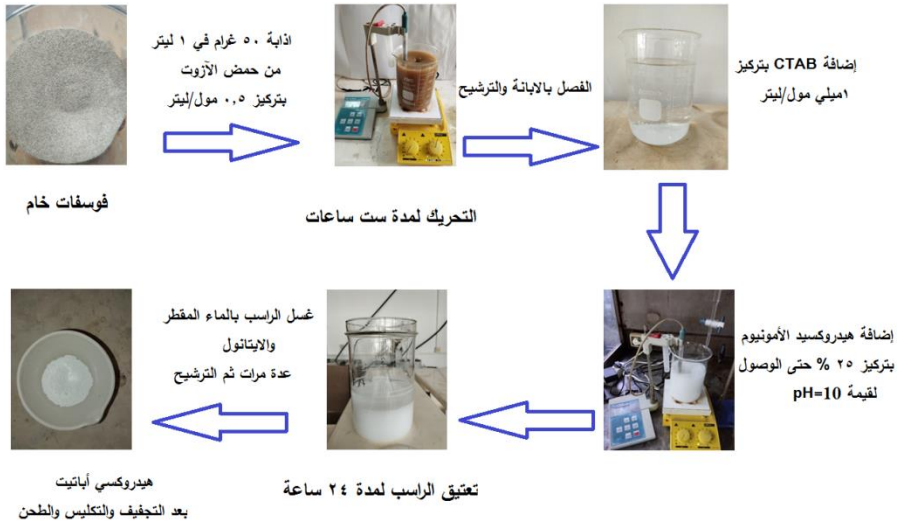
وصلت قيمة pH إلى 10، وهي القيمة المثلى لتبلور هيدروكسي أباتيت. وقد تم الحرص على عدم انخفاض قيمة pH دون هذا الحد لتفادي تشكُّل أطوار أخرى من فوسفات الكالسيوم [28]. ويعبر عن تشكُّل هيدروكسي الأباتيت بالمعادلة التالية [29]:



بعد ذلك عُنق الراسب الأبيض الناتج في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، ثم تمت عملية الابانة والترشيح، تلاها الغسل الجيد بالماء المقطر وخليط بنسبة 1:1 من الماء والإيثانول (95%) لإزالة بقايا CTAB و الأمونيوم غير المتفاعل.

بعد الغسل، جُفِّف الراسب عند درجة حرارة 105 °م لمدة 24 ساعة لإزالة الرطوبة، ثم تم تكليسَه في فرن عند درجة حرارة 800 °م. وقد تم رفع درجة الحرارة بمعدل 10 °م/دقيقة حتى الوصول إلى 800 °م، ثم تثبيت الحرارة لمدة 3 ساعات لضمان اكتمال تبلور هيدروكسي أباتيت بشكله النهائي بأبعاد نانوية [30] بالإضافة إلى أنه عند هذه الحرارة تحترق كل المكونات العضوية الناتجة عن بقايا CTAB وتتبخر.

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحية



الشكل 2 مخطط تحضير هيدروكسي أباتيت النانوي

4.4. توصيف العينات:

تم توصيف العينات باستخدام تقانات XRD، FTIR، BET، SEM-EDX

-يعد انعراج الأشعة السينية XRD يعد من أكثر الطرائق شهرة في التوصيف البنوي للمواد المسامية والصلبة عموماً، وذلك لأن الأطوال الموجية للأشعة السينية هي من مرتبة المسافة بين الجسيمات في الشبكة البلورية، فهي تعطي ميزه أو بصمة تعرف بزوايا الحيود والمسافات بين مستويات الذرات في البنية البلورية وهو من أفضل الطرائق المتوفرة للكيميائيين الذين يتعاملون مع المواد، إذ أنه يحدد حالة التركيب البلوري والأطوار المكونة للمادة الكلية، حُلَّت العينات من أجل توصيف الأطوار البلورية باستخدام جهاز قياس انعراج الأشعة السينية بطريقة المسحوق Powder X ray Diffraction (XRD, Stoe stadi p, Germany) (هيئة الطاقة الذرية السورية)، تم توليد الأشعة باستخدام مصعد من النحاس بطول موجة $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ضمن مجال لزاوية الانعراج $(2\theta=10^{\circ}-90^{\circ})$. كما تم تفسير الطيف الناتج عن التحليل باستخدام البرنامج الحاسوبي High Score Plus.

- تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR من أشهر الطرائق استخداماً لتحديد هوية المركبات العضوية وغير العضوية، وهي تستخدم عادة لمعرفة المجموعات الوظيفية في الجزيء، حيث تمتص هذه المجموعات ترددات معينة من الضوء في منطقة الأشعة تحت الحمراء. استخدم جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء تحويل فورييه (Fourier-transform infrared FTIR spectroscopy) من ماركة (FTIR, Nicolet 6700 FT-IR spectrometer, USA) (هيئة الطاقة الذرية السورية) باستخدام أقراص KBr كمادة مرجعية في المجال ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) لتحديد ماهية الزمر الوظيفية الموجودة في العينات الثلاث، تم تحضير العينة للقياس بمزج (1mg) من مسحوق العينة مع (200 mg) من مادة KBr، ثم كُبس المزيج باستخدام مكبس هيدروليكي لتشكيل أقراص شفافة.

- كما حُللت العينة مورفولوجياً باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM scanning electron Microscope) من نوع (VEGAI Xmu -TESCAN, Czech Republic) (هيئة الطاقة الذرية السورية)، حيث أن وظيفته الأساسية هي دراسة شكل وسطح العينة (المورفولوجيا) بدقة عالية، مما ينتج عنه صور مجهرية

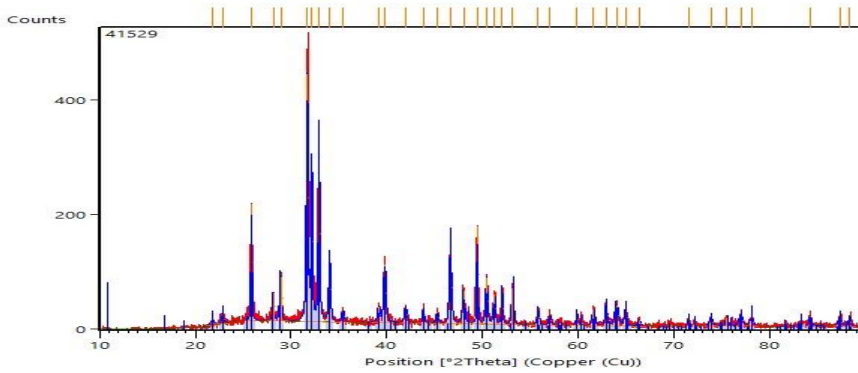
- كما تم إجراء التحليل العنصري للعينة باستخدام مطيافية حيود الأشعة السينية للطاقة من نوع (EDX, AMETEK, USA) في هيئة الطاقة الذرية السورية.

- تم قياس امتزاز وانزياح غاز النيتروجين عند درجة حرارة ثابتة (77K) تقريباً (-196°C) (وهي درجة غليان النيتروجين السائل) لدراسة خواص المسام والسطح. بدأت العملية بقياس منحنى الامتزاز من الضغط النسبي $0.046 (P/P_0)$ حتى 0.993 ، ثم أُتبع بقياس منحنى الانزياح من $0.993 P/P_0$ إلى 0.054 . استُخدمت بيانات منحنى الامتزاز في المجال المناسب (بين $P/P_0 = 0.05$ و 0.30) لحساب المساحة السطحية النوعية للعينة باستخدام معادلة BET، وذلك باستخدام جهاز تحليل مساحة السطح وحجم المسام (Surface Area and Pore Size Analyzer usa) من نوع (Quantachrome NOVA 2000e) (هيئة الطاقة الذرية السورية).

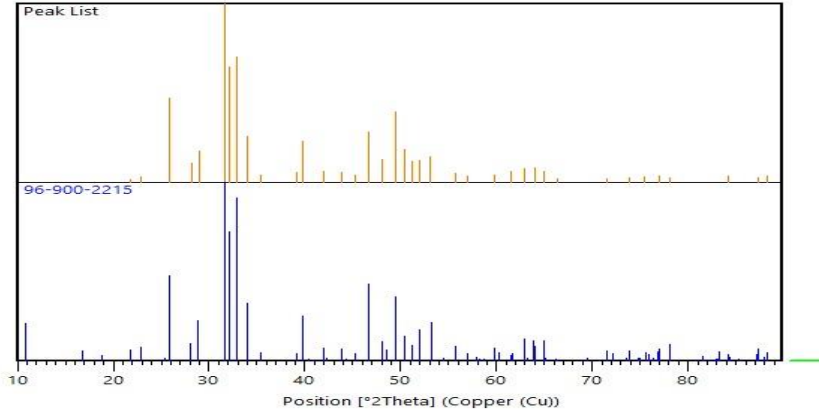
5. النتائج والمناقشة:

1.5. انعراج الأشعة السينية (XRD):

تُظهر مخططات انعراج الأشعة السينية (XRD) لعينة هيدروكسي أباتيت كما هو موضح في الشكل 3 تطابقاً واضحاً مع مخططات انعراج الأشعة السينية لهيدروكسي هيدروكسي أباتيت المرجعية وفقاً لقاعدة البيانات المضمنة في البرنامج الحاسوبي High Score Plus الشكل 4 ، مما يؤكد تكوين الطور البلوري الصحيح لهيدروكسي الأباتيت. وقد لوحظت القمة الأكثر شدة عند زاوية $2\theta \approx 32^\circ$ ، والتي تعود إلى الانعكاس من المستوى البلوري (211)، مشيرة إلى وجود اتجاه مفضل لنمو البلورات على طول هذا المحور. بالإضافة إلى ذلك، ظهرت مجموعة من القمم المميزة عند الزوايا $26^\circ \approx 20^\circ$ ، 33° ، و 34° ، والتي تنسب إلى المستويات البلورية (002)، (300)، و (202) على التوالي كما تظهر قمم واضحة أخرى عند زوايا 40° و 46.5° و 49.5° و 53° تعزى إلى المستويات البلورية (310)، (222)، (213)، و (004) على التوالي. تمثل هذه القمم بصمة نمطية تؤكد البنية البلورية السداسية المميزة لهيدروكسي أباتيت [31-33]. يشير هذا التوزيع المنتظم للقمم إلى درجة عالية من التبلور، مما يدل على نجاح عملية التحضير في إنتاج مادة نقية وذات انتظام بلوري جيد.



الشكل 3 طيف XRD الخاص بعينة هيدروكسي أباتيت



الشكل 4 مقارنة طيف العينة مع الطيف المرجعي باستخدام البرنامج الحاسوبي High Score Plus

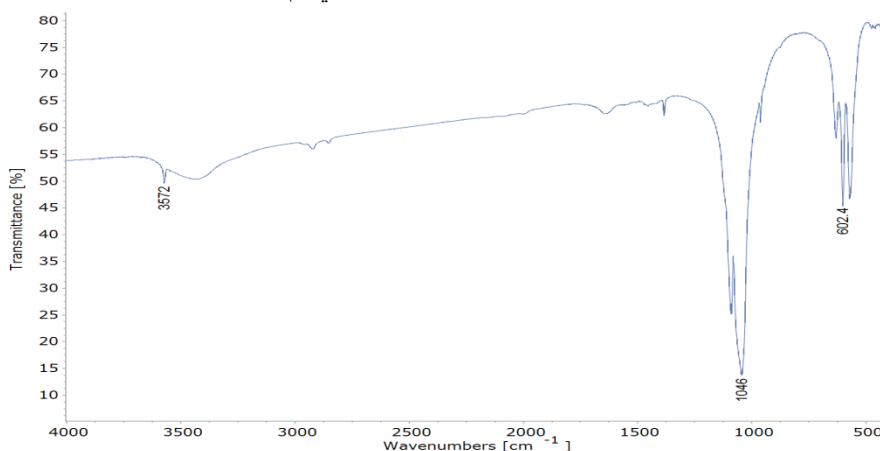
2.5. طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تُعرض أطياف FTIR كما هو مبين في الشكل 5 والجدول (2)، حيث تُظهر الأطياف نطاقات اهتزازية مميزة تعود إلى المجموعات الوظيفية الرئيسية في البنية الكيميائية للعينة. يمكن ملاحظة ظهور نطاقات اهتزازية تعود لمجموعة الفوسفات (PO_4^{3-}) عند الأعداد الموجية 602-572، 960-979، و1020-1085 $سم^{-1}$ ، بالإضافة إلى نطاق مميز لمجموعة الهيدروكسيل (OH^-) عند 631 $سم^{-1}$ ، وقمة امتصاص حادة عند $3572Cm^{-1}$ تُعزى إلى امتطاط مجموعة الهيدروكسيل (O-H) الموجودة في هيكل هيدروكسي الأباتيت، وقمة امتصاص عريضة عند $3572Cm^{-1}$ تُعزى إلى امتطاط مجموعة الهيدروكسيل (O-H) العائدة لجزيئات الماء الممتزة على سطح المادة.

بالإضافة لقمة ضعيفة عند $1635Cm^{-1}$ تُعزى إلى انحناء مجموعة الهيدروكسيل (O-H) العائدة لجزيئات الماء الممتزة [32-35]، مما يؤكد وجود الرطوبة السطحية وهي سمات طيفية مميزة لأباتيت فوسفات الكالسيوم. يتوافق هذا الطيف مع ما ورد في الدراسات السابقة [3، 14]، مما يدعم صحة تكوين طور هيدروكسي الأباتيت في المادة المحضرة. جدير بالذكر أنه لم تظهر عصابات

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحيا

امتصاص خاصة بأي زمرة عضوية خاصة بمركب CTAB ويعزى ذلك إلى أن عملية التكتليس عند الدرجة 800°C أدت إلى تفكك المركب بالكامل وبالتالي لم تظهر الروابط الخاصة به.



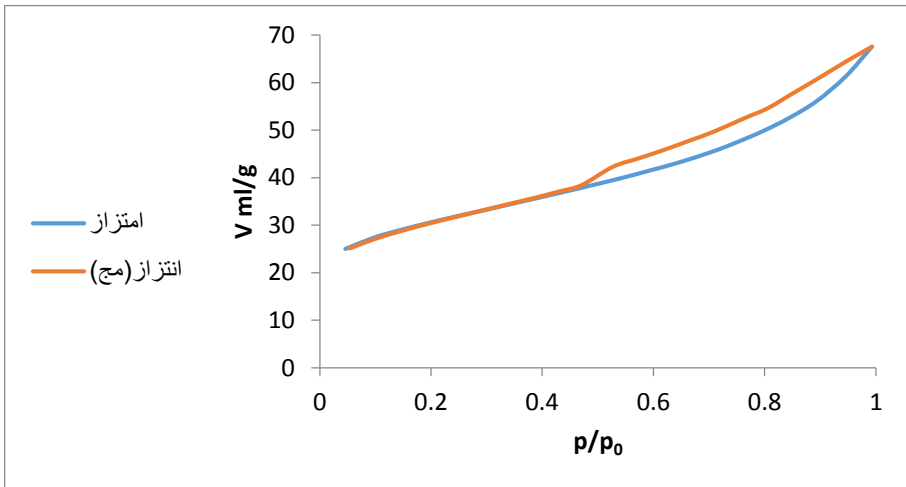
الشكل 5 طيف FTIR لهيدروكسي أباتيت المحضر

جدول 2 الأعداد الموجية الموافقة للزمر الوظيفية الخاصة بهيدروكسي أباتيت المحضر

العدد الموجي (cm^{-1})	الزمرة الوظيفية
3572	امتطاط (OH)
3445	امتطاط OH (H_2O)
1635	انحناء OH (H_2O)
1085	اهتزاز غير متماثل (P-O)
1046	اهتزاز غير متماثل (P-O)
963	اهتزاز متماثل (P-O)
631	اهتزاز (OH)
602,572	انحناء (O-P-O)

3.5. المسامية والسطح النوعي:

يبين الشكل 6 منحنى امتزاز وانزياح الأزوت على سطح العينة عند درجة حرارة ثابتة (77K) تقريبا (-196°C) (وهي درجة غليان النيتروجين السائل) على سطح العينة، حيث ينتمي المنحنى إلى النوع الرابع (Type IV) وفقاً لتصنيف IUPAC. يتميز هذا النمط بوجود حلقة هستيريزيس (Hysteresis loop) بين منحنىي الامتزاز والانزياح، والتي تُعزى إلى ظاهرة التكتاف الشعري داخل المسام ذات الأبعاد النانوية. ومن خلال شكل حلقة هستيريزيس، يمكن استنتاج أن المسام السائدة في البنية هي من النوع الشقوقي، كما أشارت إليه الدراسات المرجعية [36,37].



الشكل 6 منحنى امتزاز غاز الأزوت على هيدروكسي الأباتيت

تم تطبيق معادلة BET الموضحة لتحديد الخصائص السطحية للعينة:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-X}{V_m C} X$$

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحية

حيث تعتمد العلاقة على الحجم الممتز (V) عند ضغط نسبي معيّن ($x=P/P_0$)، وسعة الطبقة الأحادية (V_m)، و C ثابت (BET). وعند رسم $x/V(1-x)$ بدلالة x في مجال الضغط النسبي $0.04 \leq x \leq 0.40$ سيعطي خطأ مستقيماً تقاطعه يساوي $i=1/C.V_m$ وميله يساوي $m=C.V_m.C$ ومنهما يمكن حساب كل من C و V_m بسهولة حيث يكون:

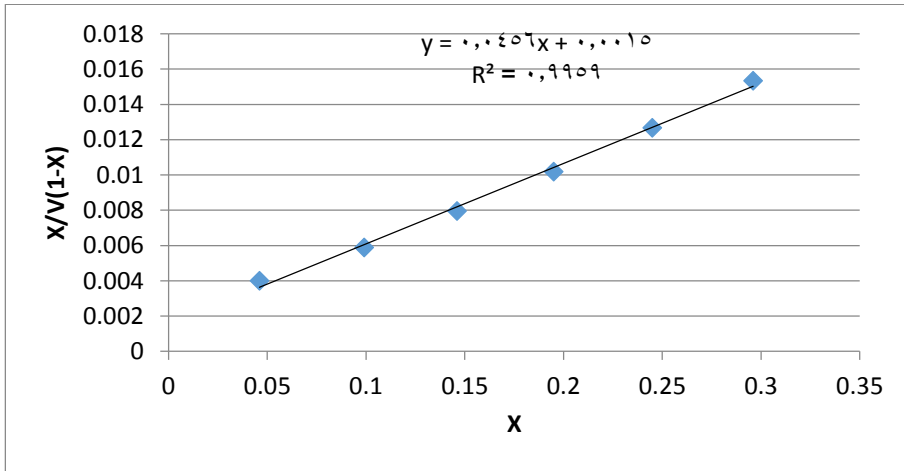
$$V_m=1/(m+i) \quad , \quad C= (m/i)+1$$

. بعد تحديد V_m ، تُحسب المساحة السطحية النوعية (SBET) باستخدام العلاقة التالية:

$$S_{m^2/g} = \frac{V_m}{22414} N_A A_m 10^{-20}$$

حيث تمثل N_A عدد أفوكادرو (6.022×10^{23}) و A_m سطح مقطع الجزئية الممتزة (A^2) و 22414 الحجم المولي لأي غاز عند الشروط النظامية (STP) بوحدة cm^3/mol .

من أجل امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K تكون $A_m=16.27 A^{\circ 2}$ ، تصبح بالشكل التالي:
 $S_{BET}(m^2/g)=4.37V_m(cm^3STP/g)$



الشكل 7 رسومات BET الخطية

وبعد رسم العلاقة في الشكل 7 وإجراء الحسابات تبين أن السطح النوعي للعينه المحضرة يساوي $94\text{m}^2/\text{g}$ وهي قيمة مقارنة للسطح النوعي لهيدروكسي أباتيت النانوي.

كما حدد حجم المسام الدقيق باستخدام طريقة دوبينين-رادوشكيفتش DR، وذلك بتطبيق العلاقة:

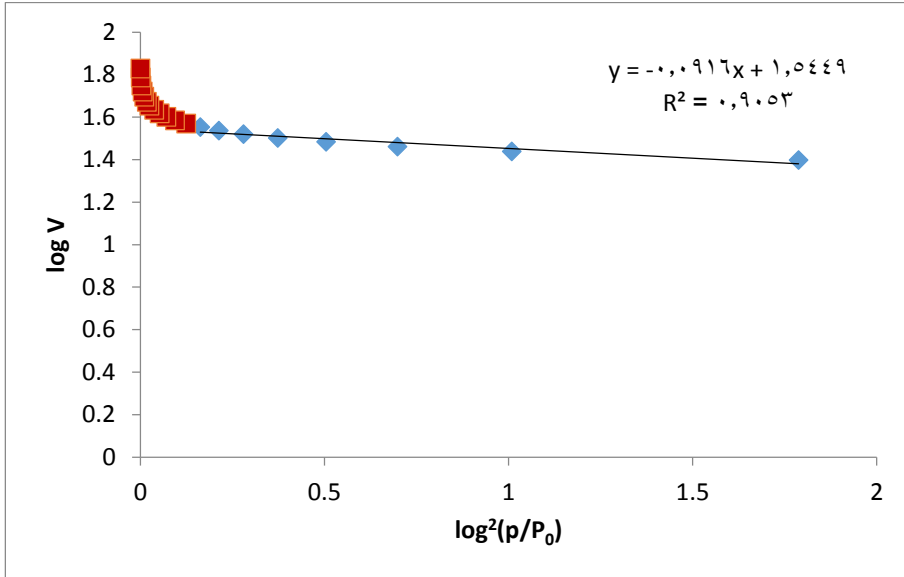
$$\log v = \log v_0 - D \left(\log \frac{p_0}{p} \right)^2$$

حيث V_0 حجم المسام الدقيقة بوحدة ml/g.

V الحجم الممتز عند الضغط النسبي P/P_0 بوحدة ml/g

D : ثابت مرتبط بطاقة الامتزاز (ثابت دوبينين)

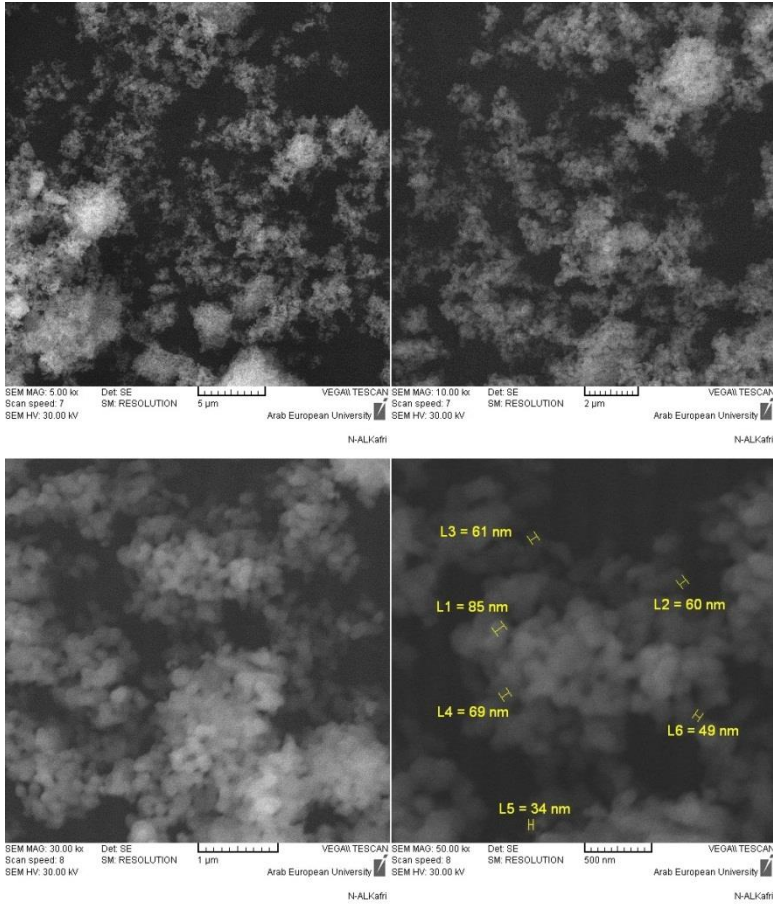
تم تحديد حجم المسام الدقيق من خلال تقاطع الجزء الخطي لمنحني الامتزاز مع المحور العمودي الشكل 8 وبلغت القيمة V_0 حوالي 0.05 مل/غ ، وهو ما يشير إلى النسبة العالية من المسام الدقيقة في العينة، حيث بلغت حوالي 51% من الحجم الكلي للمسام، والذي يقدر بـ 0.1 مل/غ.



الشكل 8 علاقة DR

4.5. تحليل صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM-EDX:

من أجل إجراء تحليل دقيق لمورفولوجيا وبنية جسيمات النانو-هيدروكسي أباتيت المُحضَّرة، تم استخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) بمستويات تكبير مختلفة. وكما هو موضح في الشكل 9، تُظهر الصور أن جسيمات هيدروكسي أباتيت تتكون من تكتلات ذات بنية مسامية تشبه شكل القرنبيط، مكونة من حبيبات نانوية أولية يقل حجمها عن 100 نانومتر. تتميز هذه الحبيبات بأسطح ملساء نسبياً، مع وجود مسامية واضحة بين التجمعات الجسيمية.

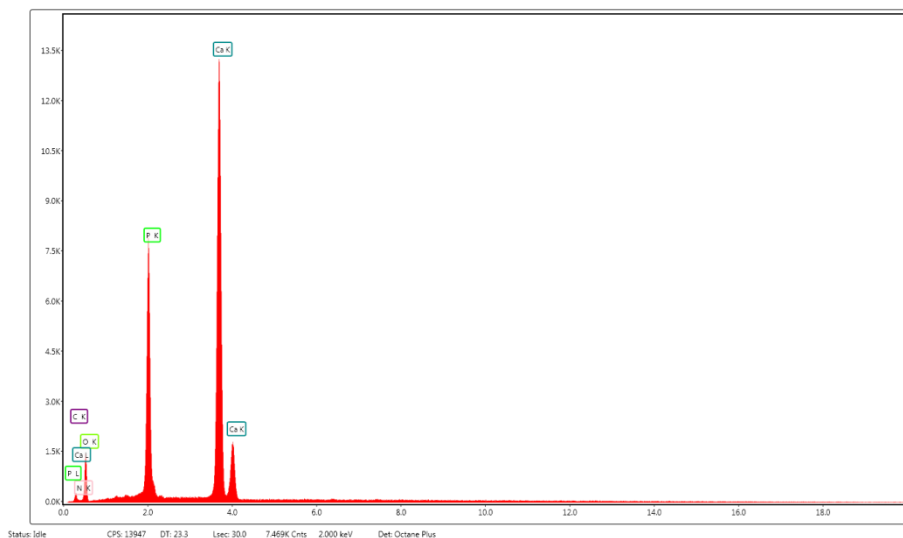


الشكل 9 صور SEM لهيدروكسي أباتيت النانوي

تُعد هذه البنية المسامية والنانوية ذات أهمية خاصة في التطبيقات الطبية الحيوية، مثل توصيل الأدوية وهندسة أنسجة العظام، حيث إنها تساهم في زيادة المساحة السطحية النوعية، وتعزيز كفاءة الامتزاز، وتحسين أداء. كما يتوافق هذا النمط المورفولوجي مع ما ورد في الدراسات السابقة حول جسيمات هيدروكسي أباتيت النانوية المُحصَّرة باستخدام تقنيات الترسيب الكيميائي الرطب [38,39].

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحيا

لدم الدراسة المورفولوجية، تم إجراء التحليل العنصري للجسيمات النانوية المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX). كما هو موضح في الشكل 10، أظهر طيف EDX وجود ذروات حادة تمثل عناصر الأكسجين (O) والفوسفور (P) والكالسيوم (Ca) كعناصر رئيسية مما يؤكد نجاح تخليق طور فوسفات الكالسيوم، بالإضافة إلى تراكيز قليلة من الكربون (C) والنتروجين (N) ناتجة عن بقايا من مركب CTAB المستخدم في عملية التحضير.



الشكل 10 تحليل EDX لهيدروكسي أباتيت

أظهر التحليل الكمي لطيف EDX أن التركيب العنصري للعينة يتكون من 53.13% وزن من الكالسيوم، و17.56% من الفوسفور، و26.01% من الأكسجين مع وجود كميات ضئيلة من الكربون 0.21%، و النتروجين 3.08% ناتجة عن بقايا غير متطايره من مركب CTAB.

ومن خلال الصيغة الكيميائية لهيدروكسي أباتيت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ تكون النسبة الذرية المثالية للكالسيوم إلى الفوسفور (Ca/P) حوالي 1.67 [34,37].

ومع ذلك، فإن النسبة الذرية التجريبية Ca/P التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة بلغت 2.3، مما يشير إلى وجود فائض نسبي في محتوى الكالسيوم. يمكن تفسير هذا الانحراف بعدة احتمالات،

من بينها الاستبدال الأيوني الجزئي في الشبكة البلورية، كاستبدال أيونات الفوسفات (PO_4^{3-}) بأيونات الكربونات (CO_3^{2-}) مما يؤدي إلى تحرر أيونات كالسيوم إضافية في البنية، أو وجود أطوار غير متبلورة من فوسفات الكالسيوم، أو عدم اكتمال إدماج مجموعات الفوسفات في الشبكة البلورية أثناء عملية التحضير مما يؤدي إلى بقاء فائض من أيونات الكالسيوم خارج البنية البلورية الرئيسية [3].

تتوافق هذه النتائج مع ما أظهره تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD)، والذي أكد وجود طور نقي وعالي التبلور من هيدروكسي أباتيت بعد التكليل عند $800^\circ C$. كما لم تُلاحظ أي أطوار ثانوية حاملة للكالسيوم، مثل CaO أو β -TCP، في نمط الانعراج، مما يدل على أن فائض الكالسيوم قد تم دمجها إما ضمن بنية الأباتيت البلورية أو بقي في مناطق غير متبلورة من المادة.

من خلال مقارنة النتائج مع دراسات أخرى وجد أن خصائص العينات المحضرة متوافقة مع القيم المرجعية من حيث البنية والشكل وحجم الجسيمات. إلا أن السطح النوعي كان أعلى بشكل ملحوظ عند استخدام CTAB مقارنة بالعينات المرجعية بدون CTAB. ويُعزى ذلك إلى دور CTAB في الحد من التكتل وتشكيل جسيمات أصغر، مما يزيد من المساحة السطحية المتاحة للتفاعل ويحسن الخصائص التطبيقية لهيدروكسي أباتيت النانوي [10,24].

6. الاستنتاجات:

- أثبتت الدراسة إمكانية تصنيع جسيمات نانوية عالية النقاء من هيدروكسي أباتيت باستخدام خام الفوسفات السوري، وبوجود مادة فعالة سطحياً CTAB مما يوفر مصدرًا اقتصاديًا ومستدامًا للكالسيوم والفوسفات.
- نجاح تحضير هيدروكسي أباتيت نانوي عالي النقاوة إذ أثبتت تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) تشكل طور هيدروكسي أباتيت نقي وعالي التبلور، مع ظهور جميع القمم المميزة للبنية البلورية السداسية، خاصة عند الزوايا 26° (المستوى 002)، 32° و 34° ، (المستويات 211، 112، 300)، مما يدل على نجاح عملية التحضير.

تحضير وتوصيف هيدروكسي أباتيت بأبعاد نانوية من خام الفوسفات السوري بوجود CTAB كمادة فعالة سطحية

- أظهرت طريقة الذوبان والترسيب المستخدمة مزايا واضحة مقارنة بالطرق الكيميائية الرطبة التقليدية، بما في ذلك تقليل استهلاك المواد الكيميائية، العمل في ظروف محيطة، والاستغناء عن المذيبات العضوية.
- تم إنتاج مواد نانوية ، تتمتع بخصائص هيكلية محسنة كما تم تأكيده بواسطة تقنيات التحليل الهيكلي والسطحي SEM ، FTIR ، XRD ، BET و EDX.
- عزز استخدام المادة الفعالة سطحية CTAB خصائص السطح، مما يجعلها ملائمة لتطبيقات متنوعة.

7.التوصيات:

- استخدام تقنيات توصيف متقدمة مثل (TEM) لدراسة البنية الداخلية للجسيمات النانوية.
- دراسة تأثير تراكيز مختلفة من المادة الفعالة سطحية (CTAB) على الخواص الفيزيائية للمنتج النهائي.
- تحسين ظروف التكليل (درجة الحرارة، زمن التثبيت، معدل رفع الحرارة) لتحسين الخصائص البلورية
- تصنيع جسيمات الهيدروكسي أباتيت النانوية بوجود مواد فعالة سطحية مختلفة ومقارنة خصائص السطح بتغير نوع المادة.
- تقييم فعالية الجسيمات النانوية في إزالة ملوثات صناعية مختلفة ودراسة إمكانيات إعادة استخدامها بشكل متكرر .
- تطوير مركبات هيدروكسي أباتيت نانوية مطورة بالمواد النشطة لتعزيز التطبيقات الطبية الحيوية، مثل إعادة بناء العظام وتحسين نظم توصيل الدواء.

8. المراجع:

- (1) El-Khawaga AM, Zidan A, Abd El-Mageed AI. Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review. *Journal of Molecular Structure*. 2023 Jun 5;1281:135148.
- (2) Coşkun E, Grivel JC. Synthesis strategies for core-shell and hollow-core hydroxyapatite particles and their applications. *Ceramics International*. 2024 Oct 15;50(20):38851-9.
- (3) Galotta A, Agostinacchio F, Motta A, Dire S, Sglavo VM. Mechanochemical synthesis and cold sintering of mussel shell-derived hydroxyapatite nano-powders for bone tissue regeneration. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023 Feb 1;43(2):639-47.
- (4) Wang H, Bai T, Yusoff M, Khairuddin NA, A'srai AI, Razali MH. Development of nano hydroxyapatite loaded gellan gum nanocomposite scaffold for the regeneration of bone tissue affected by osteosarcoma. *Results in Chemistry*. 2025 May 1;15:102208.
- (5) Peng SY, Lin YW, Lee WH, Lin YY, Hung MJ, Lin KL. Removal of Cu²⁺ from wastewater using eco-hydroxyapatite synthesized from marble sludge. *Materials Chemistry and Physics*. 2023 Jan 1;293:126854.
- (6) Méndez-Lozano N, Apátiga-Castro M, Pérez-Ramírez EE, de la Luz-Asunción M, Soto KM, Manzano-Ramírez A, de Jesús Ruíz-Baltazar Á. Efficient degradation of methylene blue using titanium-substituted hydroxyapatite for water purification. *Results in Chemistry*. 2025 May 1;15:102197.
- (7) Novianti DP, Rashifari M, Ramadhan MR, Widiyowati II, Salsabila PK, Waardhani AW, Permana MD, Noviyanti AR, Budiman YP. Homocoupling reaction of p-tolylboronic acid with palladium-hydroxyapatite composite from chicken eggshell as the catalyst. *Results in Chemistry*. 2025 Apr 23:102297.

- (8) Daryan SH, Javadpour J, Khavandi A. Synthesis and drug release study of ciprofloxacin loaded hierarchical hydroxyapatite mesoporous microspheres. *Results in Chemistry*. 2025 Mar 1;14:102123.
- (9) Hammal A, Al-Duihi HA, Alchab L. Preparation of nano hydroxyapatite loaded with syrian inula extract against dental caries. *Materials Chemistry and Physics*. 2024 Nov 1;327:129872.
- (10) Safari-Gezaz M, Mirzaei-Saatlo M, Asghari E, Parhizkar M. The incorporation of cobalt ions into hydroxyapatite nanostructure for a novel range of electrochemical energy storage applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2024 Sep 1;192:112118.
- (11) Tautkus S, Ishikawa K, Ramanauskas R, Kareiva A. Zinc and chromium co-doped calcium hydroxyapatite: Sol-gel synthesis, characterization, behaviour in simulated body fluid and phase transformations. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020 Apr 1;284:121202.
- (12) Sharma S, Goyal P. Synthesis, characterization and in-vitro study of hydroxyapatite, silver substituted hydroxyapatite and iron substituted hydroxyapatite for bone tissue engineering applications. *Results in Chemistry*. 2025;15:102167.
- (13) Bulina NV, Vinokurova OB, Eremina NV, Prosanov IY, Khusnutdinov VR, Chaikina MV. Features of solid-phase mechanochemical synthesis of hydroxyapatite doped by copper and zinc ions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021 Apr 1;296:121973.
- (14) Lin YW, Peng SY, Lin KL. Hydrothermal synthesis of environmentally-friendly hydroxyapatite using recycled waste for efficient Cd²⁺ removal from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics*. 2025 Apr 1;334:130407.
- (15) Shakerimoghaddam, A., Majeed, H.J., Hashim, A.J., Abed, M.J., Jasim, L.S. and Salavati-Niasari, M., 2025. Green synthesis and characterization of NiO/Hydroxyapatite nanocomposites in the presence of peppermint extract and investigation of their antibacterial

- activities against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *Results in Chemistry*, 13, p.101947.
- (16) Pu'Ad NM, Koshy P, Abdullah HZ, Idris MI, Lee TC. Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. *Heliyon*. 2019 May 1;5(5).
- (17) Alashi S, Alkhouri I, Alghoraibi I, Kochaji N, Houry A, Karkoutly M. Evaluating various properties of nanohydroxyapatite synthesized from eggshells and dual-doped with Si⁴⁺ and Zn²⁺: An in vitro study. *Heliyon*. 2024 Aug 30;10(16).
- (18) Bensalah H, Bekheet MF, Younssi SA, Ouammou M, Gurlo A. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from phosphogypsum waste. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018 Feb 1;6(1):1347-52.
- (19) Alradwan SS, Shahoud A, Mohsen R. Petrographical and chemical study of phosphate deposits exposed in Al-Sawwaneh area, Southern Palmyra Chain. *Journal of Al-Baath University*. 2024;46(4):125-148.
- (20) Bielawska M, Chodzińska A, Jańczuk B, Zdziennicka A. Determination of CTAB CMC in mixed water+ short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013 May 5;424:81-8.
- (21) Bhattarai A, Shrivastav G, Adhikari CN. Study of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in pure water in presence and absence of magnesium sulphate and sodium sulphate by measuring conductivity meter. *Bibechana*. 2014 May 10;11:123-7.
- (22) Bhattarai A. Micellization behavior of cetyltrimethylammonium bromide in the absence and presence of sodium polystyrene sulfonate in water and methanol-water mixture: A conductivity approach. *Journal of Molecular Liquids*. 2019 Oct 15;292:111352.

- (23) Jayakodi S, Shanmugam R, Pandian E, Govindasamy M, Asiri JM, Yadav KK, Ryeol Choi J. Controlling pore size during the synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using CTAB by the sol–gel hydrothermal method and their biological activities. *Nanotechnology Reviews*. 2024 Dec 17;13(1):20240123.
- (24) Hajimirzaee S, Chansai S, Hardacre C, Banks CE, Doyle AM. Effects of surfactant on morphology, chemical properties and catalytic activity of hydroxyapatite. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019 Aug 1;276:345-51.
- (25) Rhaiti H, Laghzizil A, Saoiabi A, El Asri S, Lahlil K, Gacoin T. Surface properties of porous hydroxyapatite derived from natural phosphate. *Materials Chemistry and Physics*. 2012 Oct 15;136(2-3):1022-6.
- (26) El Asri S, Laghzizil A, Saoiabi A, Alaoui A, El Abassi K, M'hamdi R, Coradin T. A novel process for the fabrication of nanoporous apatites from Moroccan phosphate rock. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009 Oct 20;350(1-3):73-8.
- (27) Brahim S, Ressler A, Boumchedda K, Hamidouche M, Kenzour A, Djafar R, Antunović M, Bauer L, Hvizdoš P, Ivanković H. Preparation and characterization of biocomposites based on chitosan and biomimetic hydroxyapatite derived from natural phosphate rocks. *Materials chemistry and physics*. 2022 Jan 15;276:125421.
- (28) Głąb M, Kudłacik-Kramarczyk S, Drabczyk A, Kordyka A, Godzierz M, Wróbel PS, Tomala A, Tylińczak B, Sobczak-Kupiec A. Evaluation of the impact of pH of the reaction mixture, type of the stirring, and the reagents' concentration in the wet precipitation method on physicochemical properties of hydroxyapatite so as to enhance its biomedical application potential. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2022 Dec;110(12):2649-66.

- (29) Ito H, Oaki Y, Imai H. Selective synthesis of various nanoscale morphologies of hydroxyapatite via an intermediate phase. *Crystal Growth and Design*. 2008 Mar 5;8(3):1055-9.
- (30) Hossain MS, Mahmud M, Sultana S, Bin Mobarak M, Islam MS, Ahmed S. Coupled effect of particle size of the source materials and calcination temperature on the direct synthesis of hydroxyapatite. *Royal Society Open Science*. 2021 Sep 8;8(9):210684.
- (31) Abdian N, Etminanfar M, Sheykholslami SO, Hamishehkar H, Khalil-Allafi J. Preparation and characterization of chitosan/hydroxyapatite scaffolds containing mesoporous SiO₂-HA for drug delivery applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2023 Jun 1;301:127672.
- (32) Alahnoori A, Badrossamay M, Foroozmehr E. Characterization of hydroxyapatite powders and selective laser sintering of its composite with polyamide. *Materials Chemistry and Physics*. 2023 Feb 15;296:127316.
- (33) Irwansyah FS, Amal AI, Hadisantoso EP, Noviyanti AR, Eddy DR, Risdiana R. New insight on the role of banana plant (*Musa acuminata* Cavendish) template in low-temperature synthesis of hydroxyapatite. *Results in Chemistry*. 2025 Jan 1;13:101932.
- (34) Jiang J, Long Y, Hu X, Hu J, Zhu M, Zhou S. A facile microwave-assisted synthesis of mesoporous hydroxyapatite as an efficient adsorbent for Pb²⁺ adsorption. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020 Sep 1;289:121491.
- (35) Fowler BO. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorganic chemistry*. 1974 Jan 1;13(1):194-207.
- (36) Zhang Y, Shao D, Yan J, Jia X, Li Y, Yu P, Zhang T. The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-

rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. Journal of Natural Gas Geoscience. 2016 Jun 1;1(3):213-20.

(37) Memon A, Li A, Memon BS, Muther T, Han W, Kashif M, Tahir MU, Akbar I. Gas adsorption and controlling factors of shale: review, application, comparison and challenges. Natural Resources Research. 2021 Feb;30(1):827-48.

(38) Jayakrishnan JP, Sekhar GC, Jose S, Sumathi S. Polyvinyl alcohol/tri-metal doped hydroxyapatite composites for bone tissue engineering applications. Materials Chemistry and Physics. 2025 Jul 15;339:130705.

(39) Foroutan R, Mohammadzadeh A, Javanbakht S, Mohammadi R, Ghorbani M. Alginate/magnetic hydroxyapatite bio-nanocomposite hydrogel bead as a pH-responsive oral drug carrier for potential colon cancer therapy. Results in Chemistry. 2025 May 1;15:102177.