

تحضير النانو هيدروكسي أبتايت من قشور البيض باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي الرطب

د. أحمد قره علي*

د. غياث عباس**

ميلان عباس***

(تاريخ الإيداع 2 / 11 / 2020. قُبل للنشر في 25 / 4 / 2021)

□ ملخص □

يدخل الهيدروكسي أبتايت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ في تركيب العظام والأسنان بنسبة كبيرة وهو يعد من المواد المتميزة بيولوجياً مما يجعل منها مادة ملائمة للاستخدام في عمليات زرع العظام. كذلك يلعب دوراً هاماً في معالجة التلوث وبخاصة تلوث المياه بالملوثات كالمعادن الثقيلة.

تم في هذا البحث تحضير مركب الهيدروكسي أبتايت بطريقة الترسيب الكيميائي الرطب بالاعتماد على مصدر حيوي طبيعي (قشور البيض) التي تحتوي على كمية كبيرة من كربونات الكالسيوم، وتم التأكد من طبيعة المادة الناتجة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حيث دلت القمم عند أطوال الموجة 489.831, 606.503, 1049.09 cm^{-1} على وجود الفوسفات (PO_4^{3-}) والقيمة عند 3568.63 cm^{-1} على وجود مجموعات الهيدروكسيل. كذلك استخدام جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) لقياس أبعاد المادة وتبين أن متوسط أبعاد حبيبات الهيدروكسي أبتايت حوالي 40-60 nm.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسي أبتايت، قشور البيض، مجهر القوة الذرية، FTIR

* أستاذ- المعهد العالي للبحوث البحرية- جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.

** أستاذ- كلية الهندسة التقنية- جامعة طرطوس- طرطوس- سورية.

*** طالب دكتوراه- المعهد العالي للبحوث البحرية- جامعة تشرين - اللاذقية- سورية.

Preparation of Nano-hydroxyapatite from Eggshells by Wet Chemical Method

Dr. Ahmad Kara Ali*

Dr. Gayyath Abbas**

Milan Ismaeel***

(Received 2 / 11 / 2020. Accepted 25 / 4 /2021)

□ ABSTRACT □

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is a significant component of bone and tooth structure, and it is considered a biologically distinct material, making it suitable for use in bone implants. It also plays an important role in treating pollution, especially water pollution with pollutants such as heavy metals. In this research, the hydroxyapatite compound was prepared by a wet chemical precipitation method depending on a natural biological source (egg shells) that contains a large amount of calcium carbonate, and the nature of the resulting material was ascertained by using infrared spectroscopy (FTIR) where the peaks indicated at wavenumbers, 489.831, 606.503, 1049.09 cm^{-1} on the presence of phosphates (PO_4^{3-}) and the peak at 3568.63 cm^{-1} on the presence of hydroxyl groups. Also, an atomic force microscope (AFM) was used to measure the dimensions of the material, and it was found that the average dimensions of the hydroxyapatite grains were about 40-60 nm.

Keywords: Hydroxyapatite, Eggshell, Atomic force microscopy, FTIR

* Professor- Higher Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria.

** Professor- Faculty of Technical Engineering- Tartous University- Tartous- Syria.

*** Postgraduate Student (Ph.D.)- Higher Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria.

مقدمة:

ينتمي الهيدروكسي أبتايت إلى عائلة الأبتايت. وهو اسم يعطى لمجموعة من البلورات ذات الصيغة الكيميائية العامة $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ ، حيث $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, Pb^{2+}, La^{3+}$ ، والعديد من عناصر الأرض النادرة، و $Z = OH^-, Cl^-, F^-, CO_3^{2-}$ و $XO_4 = PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, AsO_4^{3-}$ (Ungureanu *et al.*, 2011). يعرف الهيدروكسي أبتايت (HA) بأنه المكون غير العضوي الرئيس لعظام وأسنان الثدييات (Vezentsev *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019)، ويعد المادة الحيوية غير العضوية الأكثر استخداماً في تطبيقات الطب الحيوي (Khandelwal and Prakash, 2016). منها أنظمة إيصال الدواء (استخدامه كحامل دوائي له القدرة على استخدام خلايا مختلفة في الجسم)، تطعيم العظام (Zhou *et al.*, 2018; Darvishalipour *et al.*, 2019) ومادة مألوفة للأسنان (Nuamsrinuan *et al.*, 2017). يعد النانو هيدروكسي أبتايت ذا صفة قلبية ضعيفة، حيث يتميز HA بالتوافق الحيوي مع جسم الإنسان والكائنات الحية وقادر على التكامل بيولوجياً في أنسجة العظام، ويتناغم بشكل جيد مع البيئة (Song *et al.*, 2016).

ازدادت منذ عام 1990 طرق التحضير الصناعي لـ HA، والتي تشمل بشكل أساس طريقة الإحتراق الطبيعي، الطريقة الحرارية المائية، طريقة sol-gel وطريقة الموجات فوق الصوتية (Song *et al.*, 2016). يملك الهيدروكسي أبتايت الصيغة الكيميائية $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ والنسبة المولية لـ Ca/p تساوي 1.67. يمكن الحصول على الكالسيوم لتحضير HA من مصادر طبيعية أو صناعية (Cahyaningrum *et al.*, 2018)، حيث يعتبر المرجان والصدف وقشور البيض والحجر الجيري (الكلسي) من أهم المصادر الطبيعية المستخدمة في تحضير HA والتي تحتوي على نسبة عالية من الكالسيوم (Nuamsrinuan *et al.*, 2017; Cahyaningrum *et al.*, 2018).

يستخدم الهيدروكسي أبتايت حالياً كتقنية واحدة في إزالة الملوثات (العضوية و اللاعضوية) (Vezentsev *et al.*, 2019)، حيث يستخدم كمادة مازة (adsorbents) في معالجة النفايات الخطرة بسبب قدرته العالية على التبادل الأيوني (قدرة امتزاز عالية) وانخفاض قابليته للذوبان في الماء. كما يستخدم أيضاً على نطاق واسع في أغراض تنقية البيئة من خلال امتصاص (absorb) أيونات المعادن الثقيلة المختلفة مثل $Cu^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2},$ and Cd^{+2} (Zhou *et al.*, 2018).

يتميز الهيدروكسي أبتايت بخصائص ميكانيكية عالية (Avram *et al.*, 2017) واستقرار عالٍ تحت ظروف عمليتي الأكسدة والإرجاع (أي مقاوم لعملية الأكسدة والإرجاع وبالتالي سطح حامل جيد للشوارد دون أن يحدث أي تغير كيميائي له) (Zhou *et al.*, 2018) مما يتيح له القيام بمجموعة كبيرة من الاستبدالات المتنوعة (استبدال Ca^{+2} بأيونات المعادن الثقيلة ثنائية التكافؤ (Pb, Cu, Sb, Zn, Cd, Co, Ni, U, Hg, As) والتي تعد تقنية ذات أهمية كبيرة في مجال علوم البيئة (Avram *et al.*, 2017).

إن إلقاء قشور البيض التي تشكل 11% من الوزن الإجمالي للبيضة يمكن أن تلوث عناصر البيئة من تربة ومياه وهواء (Cahyaningrum *et al.*, 2018). تحتوي بنية قشر البيض وبشكل أساسي على كربونات الكالسيوم (91%) وفوسفات الكالسيوم (1%) ومواد عضوية أخرى، مما جعلها مواد مفضلة لتحضير CaO نظراً لارتفاع نسبة كربونات الكالسيوم (Khandelwal and Prakash, 2016). جرت في هذه الدراسة محاولة الاستفادة من هذه البقايا الحيوية لتحضير الهيدروكسي أبتايت النانوي النقي وإجراء بعض الاختبارات للتأكد من طبيعة المادة الناتجة وأبعاد حبيباتها.

أهمية البحث وأهدافه:**أهمية البحث**

يعتبر تحضير الهيدروكسي أبتايت من المواضيع الهامة في الوقت الحاضر من الناحيتين التطبيقية والاقتصادية، وتعتبر عملية التحضير المعتمدة على مواد طبيعية حيوية وذات كلفة اقتصادية منخفضة من الأمور الهامة حالياً. من هنا كان التوجه في هذا البحث إلى تحضير الهيدروكسي أبتايت من مصدر ذو منشأ حيوي طبيعي (قشور البيض) كمصدر للكالسيوم، كبديل لمصادر الكالسيوم الصناعية، ومصادر الكالسيوم من الكائنات الحية مثل المرجان، حيث أن هذا المنتج (HA) يمتلك العديد من التطبيقات في مجالات الطب الحيوي، وكذلك في مجالات معالجة التلوث البيئي.

أهداف البحث

- ✓ إنتاج الهيدروكسي أبتايت من قشور البيض.
- ✓ التأكد من طبيعة مركب الهيدروكسي أبتايت باستخدام تقانات مختلفة مثل: مجهر القوة الذرية AFM ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR.

طرائق البحث ومواده:**المواد المستخدمة**

- قشور البيض
- حمض الفوسفور 85% MERCK
- ماء ثنائي التقطير

تحضير CaO من قشور البيض

تم غسل قشور البيض جيداً بالماء لتنظيفها من البقايا، ثم غسلت بالماء المقطر، ومن ثم تم غليها في الماء المقطر حوالي نصف ساعة في الفرن، ثم جففت في الهواء الطلق لمدة 48 ساعة (Tangboriboon *et al.*, 2012; Ashok *et al.*, 2014; Khandelwal and Prakash, 2016) وضعت قشور البيض المنظفة في جفنة خزفية وحرقت في فرن بالدرجة 900 C° مئوية لمدة ساعة. ينطلق غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 من قشور البيض بعد الدرجة 850 C° ويتشكل أكسيد الكالسيوم. يحدث التفاعل وفق المعادلة: (Khandelwal and Prakash, 2016)

**تحضير الهيدروكسي أبتايت**

وضع 5.6 g من أكسيد الكالسيوم الناتج عن قشور البيض في بيشر وأضيف إليها 100 ml من الماء المقطر (Nunez *et al.*, 2019). يتحول في هذا التفاعل CaO إلى Ca(OH)_2 كما في المعادلة:



أضيف محلول حمض الفوسفور بتركيز 0.6 M إلى محلول Ca(OH)_2 بحذر وقطرة قطرة، لتخفيض الـ pH لحدود 8.5. لوحظ بدء تشكل الراسب عند تلك النقطة. بعد ذلك ترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر (Khandelwal and Prakash, 2016)، ثم فصل المحلول فوق الراسب بطريقة الإبانة، ومن ثم غسل الراسب بالماء المقطر، ووضع المحلول على المحرك المغناطيسي لمدة نصف ساعة، ثم ترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر، ومن ثم تم فصل المحلول عن الراسب مرة أخرى، ووضع الراسب في الفرن ليُجف بالدرجة $60 - 80\text{ C}^\circ$

(Wilcock *et al.*, 2017)، تم وضع الراسب المجفف في جفنة خزفية ووضع في الفرن بالدرجة $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين لتكليسها (Khandelwal and Prakash, 2016) (calcined).

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في HA، من أجل ذلك تم مزج 1 mg من العينة الجافة مع KBr 10 mg الجاف النقي وحولت إلى حبيبات، يتم الخلط بشكل جيد لمدة 3 دقائق، ويضغط الخليط للحصول على سماكة 10 mm باستخدام نظام ضغط هيدروليكي عند ضغط مناسب. تم قياس الكثافة النسبية لنقل طاقة الضوء مقابل الطول الموجي للامتصاصية بين $(400-4000\text{ cm}^{-1})$ (Shaltout *et al.*, 2011).

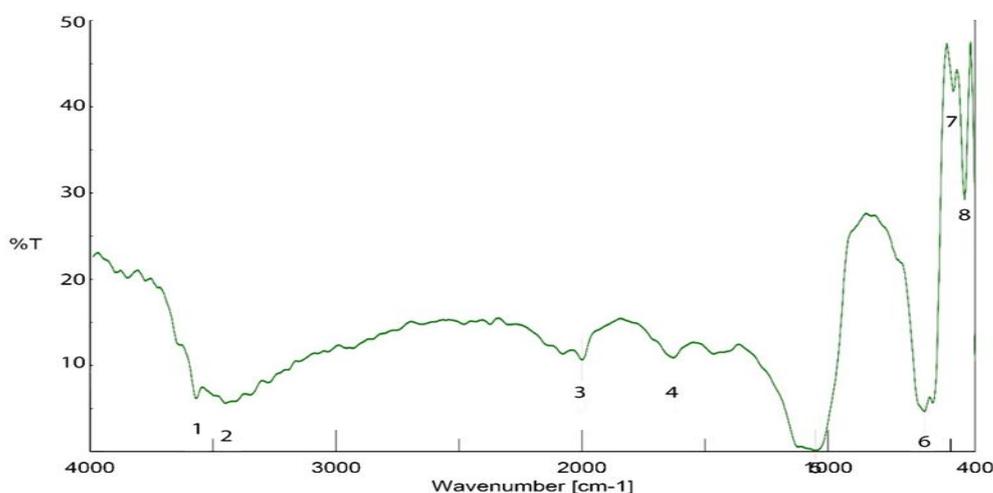
مجهر القوة الذرية (AFM)

درست طوبوغرافيا السطح لمركب (HA) باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) باعتماد نمط للتماس (Contact mode)، وذلك باستخدام برنامج ملحق خاص لمعالجة الصورة (nanosurf easyscan). تم تحضير معلق مائي من مسحوق المادة بتركيز 1 mg.ml^{-1} ، ومن ثم تم وضع المعلق قطرة قطرة لضمان التوزيع المتجانس على سطح قرص الميكا وتركها في المجفف لمدة ساعة قبل التصوير (Mir *et al.*, 2012).

النتائج والمناقشة:

التحليل بـ FTIR

تم تحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في HA المحضر من قشور البيض باستخدام جهاز التحليل الطيفي FTIR (الشكل 1).

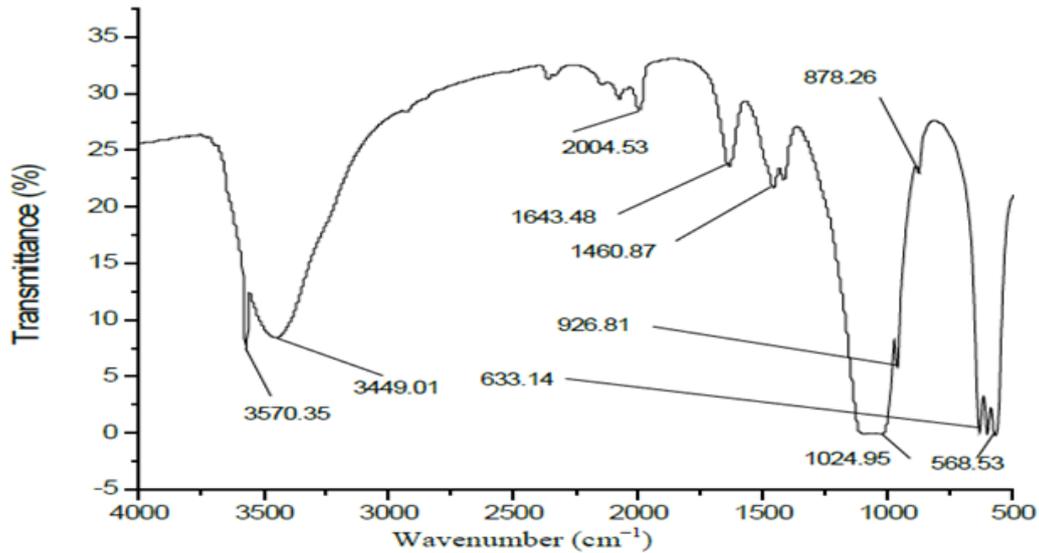


الشكل (1): تحليل عينة الهيدروكسي أبتايت بجهاز FTIR

حيث تظهر ذروة امتصاص ضعيفة لأيونات الهيدروكسيد OH^- عند 3568.63 cm^{-1} ، وتكون حركة هذه الأيونات بشكل اهتزاز امتطاطي (Prabakaran *et al.*, 2005؛ Al-Khatib *et al.*, 2017)، وتعزى القمم عند 3449.06 cm^{-1} و 1627.63 cm^{-1} إلى امتصاص الماء من قبل الهيدروكسي أبتايت. (Prabakaran *et al.*, 2005; Arsad *et al.*, 2011; Khandelwal and Prakash, 2016). كذلك نلاحظ من الشكل وجود قمم عند

و 1049.09 cm^{-1} و 1999.82 cm^{-1} والتي تتوافق مع وضع الاهتزاز الامتطاطي غير المتماثل (ν_3) للروابط P-O، وقم عند 489.831 cm^{-1} و 606.503 cm^{-1} والتي تتوافق مع وضع الانحناء المتماثل (ν_2, ν_4) للروابط O-P-O تكون تابعة لمجموعة الفوسفات PO_4^{-3} (Rodríguez-Lugo *et al.*, 2018).

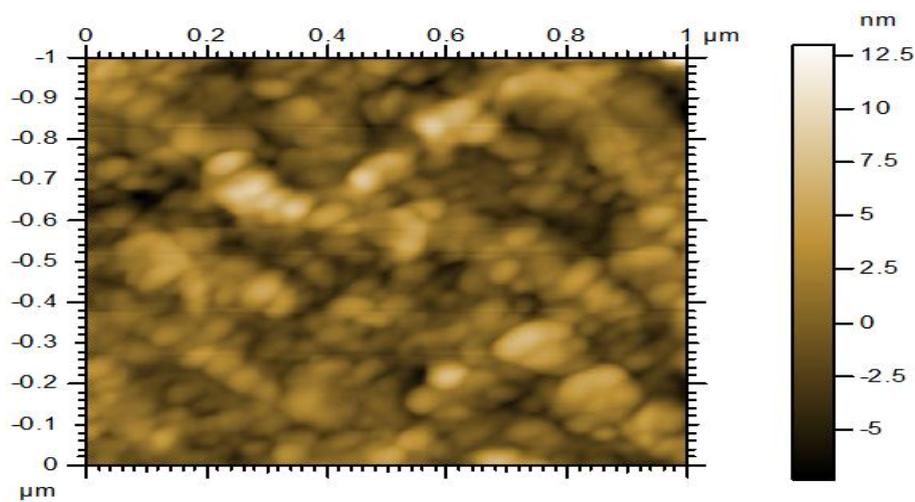
دلّت هذه الدراسة أن طيف الأشعة تحت الحمراء للهيدروكسي أبتايت الناتج يتطابق مع طيف FTIR للهيدروكسي أبتايت في دراسات سابقة، حيث يوضح الشكل (2) طيف FTIR للهيدروكسي أبتايت القياسي.



الشكل (2) طيف FTIR للهيدروكسي أبتايت مرجعي (Khandelwal and Prakash, 2016)

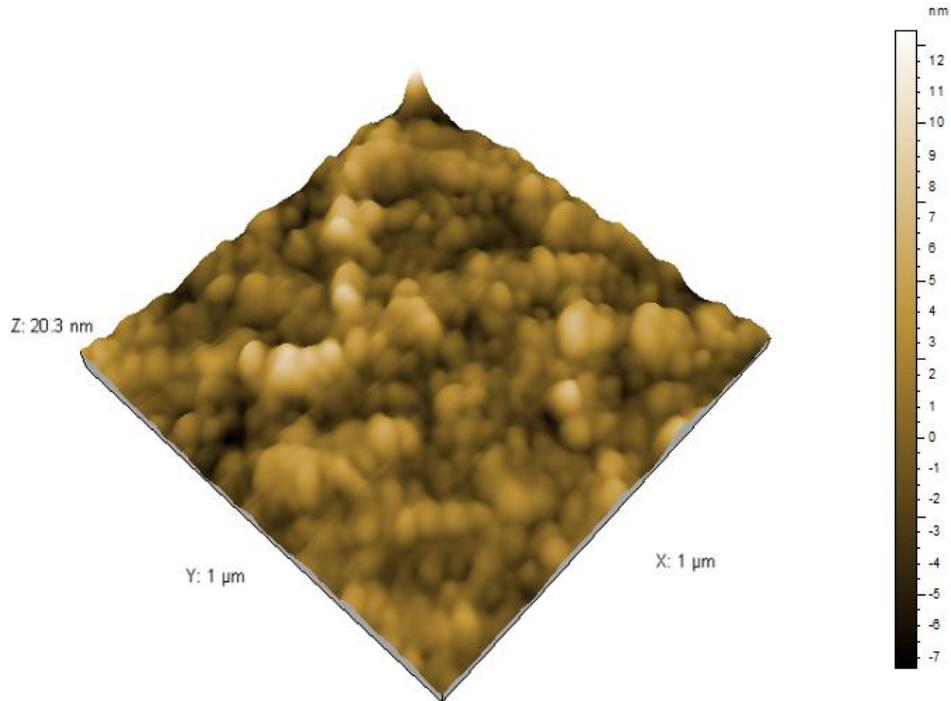
توصيف طبوغرافيا السطح بواسطة مجهر القوة الذرية AFM:

يعرض الشكل (3) صورة AFM ثنائية البعد ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) لمركب الهيدروكسي أبتايت، حيث يلاحظ أن الحبيبات تأخذ شكل دائري، بمتوسط خشونة سطح وسطي $S_a = 1.7\text{ nm}$ ومتوسط الجذر التربيعي لخشونة السطح تساوي $S_q = 2.2\text{ nm}$



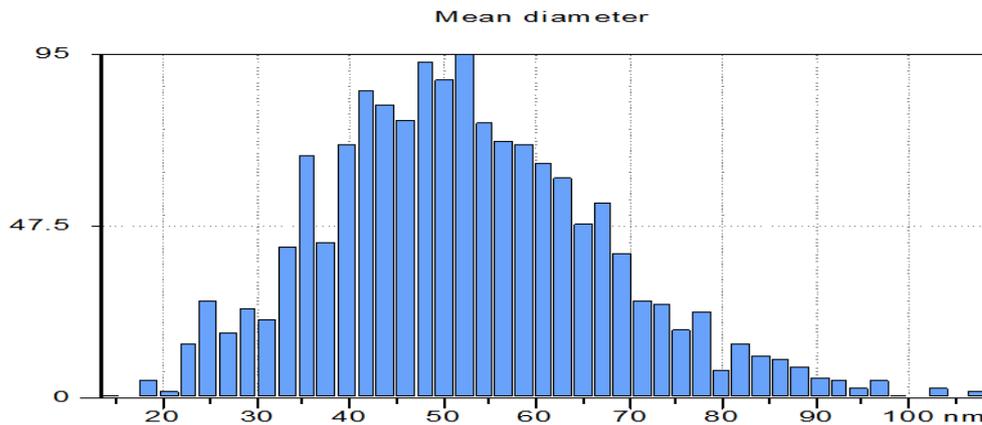
الشكل (3): صورة AFM لعينة الهيدروكسي أبتايت ثنائية البعد

يبين الشكل (4) صوراً ثلاثية البعد ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 20.3\text{ nm}$) لسطح مادة الهيدروكسي أبتايت مقاسة بواسطة AFM، حيث تظهر الصورة أن شكل حبيبات الهيدروكسي أبتايت المحضر كروية متجانسة الشكل.



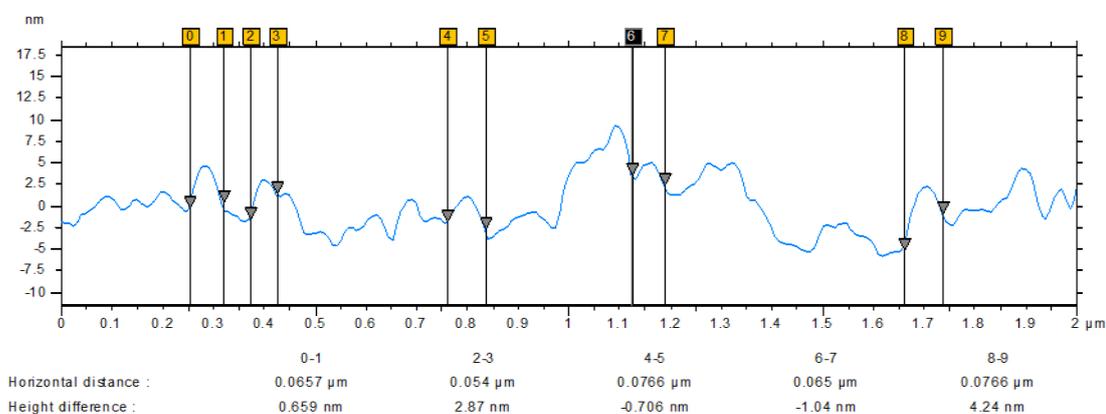
الشكل (4): صورة AFM لعينة الهيدروكسي أبتايت ثلاثية الأبعاد

يوضح الشكل (5) التوزيع الإحصائي للأقطار الوسطية لحبيبات الهيدروكسي أبتايت، حيث الكثافة الأعظمية للتوزيع تراوحت بين 40-60 nm، وتتواجد حبيبات بأقطار أقل من 20-40 nm، وأيضاً هناك حبيبات بأقطار بين 70-90 nm ولكن بشكل قليل، ويشير هذا إلى أن طريقة الكيمياء الرطبة المستخدمة في تحضير وإنتاج (HA) تعطي نتائج جيدة وحبيبات بأقطار وسطية 51 nm.



الشكل (5): متوسط الأبعاد لجسيمات الهيدروكسي أبتايت

يظهر الشكل (6) متوسط أقطار بعض حبيبات (HA)، والتي تبين أنها أقل من 100 nm، وارتفاعها لا يتجاوز 4.24 nm، وهي تحقق الغاية المرجوة بتحضير الهيدروكسي أبتايت النانوي وفق الطريقة المتبعة، والتي تعتبر اقتصادية قياساً بالطرق الأخرى حيث إنها منخفضة التكلفة وذات مردود جيد بالمقارنة ببعض الطرق التي استخدمت لتحضير الهيدروكسي أبتايت كما هو مبين في الجدول (1).



الشكل(6): مقطع عرضي يظهر متوسط حجم بعض الحبيبات

الجدول (1) يبين متوسط أبعاد حبيبات الهيدروكسي أبتايت في بعض الدراسات المرجعية

المرجع	متوسط أبعاد حبيبات الهيدروكسي أبتايت
(Sopyan <i>et al.</i> , 2008)	50-200 nm
(Nuamsrinuan <i>et al.</i> , 2017)	84 nm
(Ungureanu <i>et al.</i> , 2011)	90-100 nm

الاستنتاجات والتوصيات:

- ✓ تم إنتاج الهيدروكسي أبتايت النانوي من قشور البيض باستخدام طريقة الكيمياء الرطبة.
- ✓ التخلص من قشور البيض كمخلفات ملوثة للبيئة وتحويلها إلى مواد لها تطبيقات متنوعة.
- ✓ يعد الهيدروكسي أبتايت منخفض التكلفة كون المادة الأولية في إنتاجه مادة من النفايات المنزلية مما يتيح إمكانية استخدامه بشكل كبير في حشوات الأسنان وتطعيم العظام وغيرها من التطبيقات.
- ✓ توسيع الدراسات حول إنتاج المواد النانوية بشكل عام كونها مواد ذات خصائص فريدة من الناحية المغناطيسية والبصرية والميكانيكية.
- ✓ إعطاء المجال والفرص لأبحاث تعمل على التخلص من النفايات المنزلية وغيرها من النفايات وتحويلها إلى مواد مفيدة.

References:

- ARSAD, M.S. LEE, P.M. HUNG. L.K. *Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and β -TCP particles*. International Conference on Biotechnology and Food Science Singapore. Vol. 7, N°. 3, 2011. 184-188.
- ASHOK, C. CHAKRA, C.S. DAYAKAR, T. KUMAR, M.K. RAO, K.V. *Calcium oxide nano particles synthesized from chicken egg shells by physical method*. International Conference on Emerging Technologies in Mechanical Sciences India. 2014. 72-75.

- AVRAM, A. FRENTIU, T. HOROVITZ, O. MOCANU, A. GOGA, F. TOMOAIACOTIȘEL, M. *Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater*. Studia Ubb Chemia Romania. Vol. 4, 2017. 93-104.
- Al-Khatib, I.K. Hamza, A.M. Ezalden, J.A. Preparation of Nano-Hydroxyapatite Using Ultrasonic. Anbar University of Science Journal. Vol(11) No(3) 2017,56-61.
- CAHYANINGRUM, S.E. HERDYASTUTY, N. DEVINA, B. SUPANGAT, D. *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Wet Precipitation Method*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 299, 2018. 1-5.
- DARVISHALIPOUR, F. GHAFOURI TALEGHANI, H. GHORBANI, M. SALIMI KENARI, H. *Fabrication of nanoporous functionalized hydroxyapatite as high performance adsorbent for Acid Blue 25 dye removal*. International Journal of Engineering Iran. Vol. 32, N°. 2, 2019. 284-291.
- KHANDELWAL, H. PRAKASH, S. *Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder by Eggshell*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. Vol. 4, N°. 2, 2016. 119-126.
- MIR, M. LEITE, F.L. Herrmann Junior, P. S. D. P. PISSETTI, F.L. ROSSI, A.M. MOREIRA, E.L. MASCARENHAS, Y.P. *XRD, AFM, IR and TGA Study of Nanostructured Hydroxyapatite*. Materials Research. Vol, 15. N°. 4, 2012. 622-627.
- NUNEZ, D. SERRANO, J.A. MANCISIDOR, A. ELGUETA, A. VARAPRASAD, K. OYARZUN, P. RIVAS, B.L. Heavy metal removal from aqueous systems using hydroxyapatite nanocrystals derived from clam shells. RSC Advances. Vol, 9. N°. 40, 2019. 22883–22890.
- NUAMSRINUAN, N. KAEWWISET, W. LIMSUWAN, P. NAEMCHANTHARA, K. *Hydroxyapatite Synthesized from Waste Eggshell via Ball Milling*. Applied Mechanics and Materials Switzerland. Vol. 866, 2017. 12-16
- PRABAKARAN, K. BALAMURUGAN, A. RAJESWARI, S. *Development of calcium phosphate based apatite from hen's eggshell*. Bulletin of Materials Science India. Vol. 28, N°. 2, 2005. 115-119.
- RODRIGUEZ-LUGO, V. KARTHIK, T.V.K. MENDOZA-ANAYA, D. RUBIO-ROSAS, E. VILLASENOR CERON, L.S. REYES-VALDERRAMA, M.I. SALINAS-RODRIGUES, E. *Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties*. Royal Society open science. Vol. 5, N°. 8, 2018. 1-14.
- SHALTOUT, A. A. ALLAM, M. A. MOHARRAM, M.A. *FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 83, N°. 1, 2011. 56-60.
- SONG, Y. GAO, J. ZHANG, Y. SONG, S. *Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite and its competitive adsorption kinetics of copper and lead ions in water*. Nanomaterials and Nanotechnology. Vol. 6, 2016. 1-8.
- SOPYAN, L. SINGH, R. HAMDI, M. *Synthesis of nano sized hydroxyapatite powder using sol-gel technique and its conversion to dense and porous bodies*. Indian Journal of Chemistry India. Vol. 47, 2008. 1626-1631.
- TANGBORIBOON, N. KUNANURUKSAPONG, R. SIRIVAT, A. *Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination*. Materials Science Poland. Vol. 30, N°. 4, 2012. 313-322.
- UNGUREANU, D.N. ANGELESCU, N. ION, R.M. STOIAN, E.V. RIZESCU, C.Z. *Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanopowders by chemical precipitation*.

Recent Researches in Communications, Automation, Signal Processing, Nanotechnology, Astronomy and Nuclear Physics. 2011. 296-301.

VEZENTSEV, A.I. THUY, D.M. PERISTAYA, L.F. PERISTYJ, V.A. ALATEYA, A.T. MINH, P.T. *Investigation of sorption of cu^{2+} , zn^{2+} and cd^{2+} ions by a composite adsorbent obtained from bentonite-like clay and hydroxyapatite.* Journal of Engineering Science and Technology. Vol. 14, N^o. 1, 2019. 520 – 530.

WANG, X. WANG, G. MARCHETTI, A. WU, L. WU, L. GUAN, Y. *Preparation of porous hydroxyapatite and its application in Pb ions effective removal.* AIP Advances. Vol. 9, N^o. 2, 2019. 1-6.

WILCOCK, C. J. GENTILE, P. HATTON, P. V. MILLER, C. A. *Rapid Mix Preparation of Bioinspired Nanoscale Hydroxyapatite for Biomedical Applications.* JoVE Journal of Visualized Experiments. Vol. 120, 2017. 1-7.

ZHOU, Y. LI, S. WANG, D. HAN, X. *Electrospinning Synthesis of Hydroxyapatite Nanofibers Assembled from Nanorods and their Adsorption for Heavy Metal Ions.* Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 28, N^o. 2, 2019. 981-988