

سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل، بررسی ریخت شناسی و مقایسه ساختار آن با دندان سالم

میثم صفری گزاز^۱، ساجده محمدی عارف^۱ و معصومه خاتمیان^۲

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۲. دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

پست الکترونیکی: mahammadiaref@tabrizu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۴/۱۱)

چکیده

در این تحقیق، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با استفاده از مواد اولیه کلسیم نیترات چهارآبه ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و پتاسید دی فسفر (P_2O_5) و به کارگیری روش سل-ژل، در دمای محیط ساخته شد. به منظور بررسی ساختار و شناسایی پیوندهای شیمیایی ایجاد شده و مقایسه آنها با دندان سالم به ترتیب از تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف فرو قرمز فوری (FT-IR) استفاده شد. همچنین، ریز ساختار و ریخت شناسی پودر HAP سنتز شده و دندان سالم توسط مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایجی که از تحلیل پراش پرتو ایکس و طیف فرو قرمز فوری به دست آمد، نشان می‌دهد که پودر تولید شده، هیدروکسی آپاتیت خالص است و هیچ گونه ناخالصی در نمونه یافت نشد. ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با تقریب خوبی منطبق با ساختار بلوری دندان بوده و پیوندهای شیمیایی موجود در دندان سالم در هیدروکسی آپاتیت نیز دیده می‌شود. همچنین، نمونه سنتز شده از درجه بلورینگی بالایی برخوردار است. بررسی تصاویر SEM نیز نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و دندان سالم در ابعاد نانو با متوسط توزیع اندازه ذرات به ترتیب ۲۵/۶۹ و ۲۳/۱۵ نانومتر، تقریباً کروی شکل است که تأیید دیگری بر نزدیکی ساختار نانو ذرات سنتز شده با دندان سالم است. در این تصاویر آثار کلوخه‌شدگی در نانو ذرات سنتز شده نیز مشاهده می‌شود. استحکام فشاری نمونه سنتز شده برابر با ۵/۵ MPa به دست آمد که با تقریب خوبی در حد مقاومت فشاری استخوان اسفنجی است.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، دندان، سل-ژل، نانو ذره، ریز ساختار

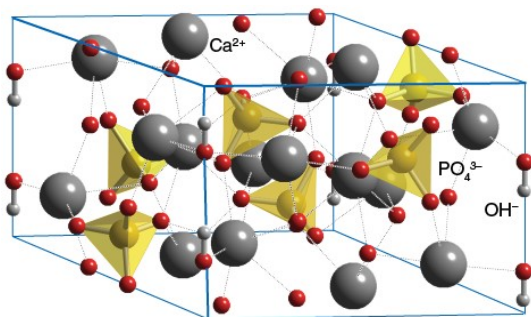
۱. مقدمه

است که به علت زیست‌سازگاری^۲ بالا در درمان ضایعات استخوان و یا ساخت کاشتنی‌های مورد استفاده در دندان پزشکی یا ارتوپدی کاربرد فراوان دارد [۱]. در چند دهه گذشته

هیدروکسی آپاتیت^۱ (HAP) با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ جزء معدنی و اصلی تشکیل دهنده استخوان

۲. Biocompatibility

۱. Hydroxyapatite



شکل ۱. ساختار بلوری هگزاگونال فشرده هیدروکسی آپاتیت شامل، شش چهار وجهی PO_4^{3-} ، ده کاتیون Ca^{2+} و دو آنیون OH^- [۶].

آمورف بوده که قابلیت تفجوشی و کریستالیزه شدن نیز دارد [۱۳ و ۱۴]. تفجوشی باعث جلوگیری از افزایش اندازه بی‌رویه نانوذرات سنتز شده در دماهای بالا شده و باعث افزایش استحکام فشاری و کاهش انرژی آزاد سطحی ذرات در اثر چسبیدن به یکدیگر می‌شود. کریستالیزه شدن نیز، عامل کاهش جانشینی‌های یونی در ساختار هیدروکسی آپاتیت است که باعث تهیه هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار با خلوص بالا می‌شود [۱۳ و ۱۴]. اندازه کوچک بلورها عامل مهمی برای قابلیت انحلال آپاتیت‌های بیولوژیکی در مقایسه با آپاتیت‌های معدنی است. بنابراین، نگاه ویژه‌ای در مورد هیدروکسی آپاتیت نانومتری به وجود آمده است؛ چرا که خواص مکانیکی بالاتر و زیست‌سازگاری مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های میکرومتری در محیط بدن انسان از خود نشان می‌دهد [۱۵]. خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت تا آنجا که امکان‌پذیر است باید مشابه استخوان طبیعی باشد تا برای بازسازی استخوان در محل ایمپلنت مناسب باشد. معمولاً برای افزایش خواص مکانیکی، هیدروکسی آپاتیت سینتر^۵ می‌شود. با این حال خواص مکانیکی ایمپلنت‌های سینتر شده هنوز به حد استخوان طبیعی نرسیده است (جدول ۱). با استفاده از مطالعات مختلف، گزارشی از خواص مکانیکی استخوان طبیعی، دندان، مینای دندان و ایمپلنت‌های هیدروکسی آپاتیت مصنوعی به دست آمده که اغلب، اختلاف زیادی میان داده‌ها مشاهده می‌شود که می‌تواند

تحقیقات زیادی بر روی این ماده صورت گرفته است. هیدروکسی آپاتیت دارای ساختار بلورشناسی و خواص شیمیایی مشابه با انواع استخوان‌های موجود در جانداران زنده است [۲]. هیدروکسی آپاتیت بلوری در حالت آرمانی شبکه بلوری هگزاگونال فشرده با گروه فضایی $P6_3/m$ دارد. اما در نتیجه جایگزینی‌های هم‌ریخت^۱، امکان تبدیل ساختار هگزاگونال^۲ به مونوکلینیک^۳ نیز وجود دارد [۳]. سلول واحد هیدروکسی آپاتیت دربردارنده شش چهار وجهی PO_4^{3-} در سه موقعیت بلورین جداگانه، ۱۰ کاتیون دو ظرفیتی Ca^{2+} در دو موضع بلوری ناهمسان و دو آنیون یک ظرفیتی OH^- است (شکل ۱) [۳]. آپاتیت نام گروهی از کانی‌ها است که با فرمول عمومی $M_5(PO_4)_3X$ یا $M_{10}(AO_4)_6X_2$ مشخص می‌شوند. در این فرمول، M معرف فلزات قلیایی خاکی نظیر Ca، Ba و Sr یا عناصری چون Mn، Pb و Cd است. موضع A می‌تواند توسط عناصری چون P، V و As اشغال شود که در این صورت به ترتیب چهار وجهی‌های فسفات، وانادات و آرسنات به وجود می‌آید. یون‌هایی نظیر F^- ، Cl^- و OH^- معمولاً در محل X قرار می‌گیرند [۴]. چنین تعویض یونی می‌تواند بر بار سطحی، پارامترهای شبکه، تبلور و ریخت‌شناسی^۴ تأثیر بگذارد که در واقع منجر به تغییرات در پایداری حرارتی، خواص مکانیکی، حلالیت و زیست‌فعالی هیدروکسی آپاتیت می‌شود [۵].

تاکنون روش‌های زیادی مثل رسوب‌دهی شیمیایی [۷]، واکنش هیدروترمال یا هیدرولیز [۸]، سنتز مکانو شیمیایی [۹]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۰]، رسوب دادن فراصوتی [۱۱] و سل-ژل [۱۲ و ۱۳] برای تولید نانو پودر HAP مورد استفاده قرار گرفته است. در این میان، سل-ژل یک فرایند شیمیایی تر بوده که امکان ورود آلودگی به آن پایین است اما از عیوب آن می‌توان به حساسیت فرایند، زمان‌بر بودن، عدم امکان تولید صنعتی و هزینه بالای آن اشاره کرد. در مقایسه با سایر روش‌ها، پودر تولید شده با روش سل-ژل ریزتر و حتی در ابعاد نانو و با ساختار

۱. Isomorphous

۲. Hexagonal

۳. Monoclinic

۴. Morphology

جدول ۱. مقایسه خواص مکانیکی HAP با استخوان‌های متراکم و اسفنجی [۱۷].

خواص ماده	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی (MPa)	استحکام فشاری (MPa)	چقرمگی شکست ($\text{MPa m}^{1/2}$)	چگالی (gr/cm^3)
استخوان متراکم	۲۰-۱۴	۱۵۰-۵۰	۱۹۳-۱۷۰	۱۲-۲	۱/۲-۸
استخوان اسفنجی	۰/۰۵-۰/۵	۲۰-۱۰	۱۰-۷	۰/۱	۰/۱-۱

ناشی از تفاوت در خواص ماده‌ها و شرایط آزمایشگاهی باشد. عواملی مانند دمای پخت، تخلخل، استوکیومتری Ca/P، خلوص فاز و اندازه دانه ذرات بر استحکام هیدروکسی آپاتیت تأثیر می‌گذارد. همچنین، مطالعات نشان داده است که سختی و یک‌رزا معمولاً با دمای پخت (و اندازه دانه‌ها) تا یک مقدار بحرانی فراتر از آن افزایش می‌یابد [۱۶]. یکی از محدودیت‌های اصلی هیدروکسی آپاتیت، سختی شکست پایین آن در مقایسه با استخوان متراکم است. بنابراین، هیدروکسی آپاتیت به عنوان ماده نسبتاً شکننده‌ای رفتار می‌کند. برای بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت، تقویت با مواد معدنی مختلف هم بررسی شده است که شامل سرامیک، پلیمر، فلزات و برخی مواد دیگر است.

هدف از این پژوهش بررسی امکان سنتز HAP نانوساختار به عنوان ماده‌ای معدنی و زیست‌سازگار و نیز مطالعه و مقایسه ساختار و ریخت‌شناسی آن با دندان سالم انسان است. برجستگی اصلی این پژوهش مربوط به نرخ تبخیر حلال‌های اولیه است که بر خلاف گزارش‌های موجود، در مدت زمان طولانی و در دمای اتاق انجام شده است. انتظار می‌رود این فرایند تأثیر مثبتی در خواص کلی ماده سنتز شده داشته باشد. از آن جهت که دندان سخت‌ترین استخوان بدن محسوب می‌شود این مطالعه به معنی مقایسه با یک حالت آرمانی است. در این تحقیق دندان سالم انسان پس از انجام عملیات آسیاب و تبدیل آن به پودر و پودر نانو هیدروکسی آپاتیت از واکنش بین نیترات کلسیم چهار آبه با پتتا اکسید دی فسفر به عنوان ماده اولیه و با استفاده از روش سل-ژل، تهیه و خواص ساختاری آن بررسی شده است. سپس ویژگی‌های دندان سالم انسان پس از انجام

عملیات آسیاب و تبدیل آن به پودر بررسی شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شده است. گام بعدی می‌تواند بررسی و بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت با تهیه نانو کامپوزیت‌ها، لایه‌نشانی، هوشمندسازی و در نهایت مطالعه امکان استفاده از آن در بدن موجودات زنده باشد.

۲. بخش تجربی

۲.۱. مواد

در کار حاضر، برای سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت از مواد اولیه شامل کلسیم نیترات چهار آبه ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) با خلوص ۹۹ درصد، پتتا اکسید دی فسفر (P_2O_5 , Merck) با خلوص ۹۸ درصد و اتانول خالص ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد.

۲.۲. روش کار

سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با در نظر گرفتن نسبت مولی (Ca/P) برابر با ۱۰:۳ به روش سل-ژل انجام شد که این نسبت به صورت استوکیومتری مربوط به هیدروکسی آپاتیت است. برای انجام این فرایند، دو محلول ۱/۶۷ مولار کلسیم نیترات چهار آبه و ۰/۵ مولار پتتا اکسید دی فسفر، به ترتیب با انحلال جداگانه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و P_2O_5 در اتانول خالص تهیه شدند و به وسیله همزن مغناطیسی و سپس تحت امواج ماورای صوت، هرکدام از محلول‌ها به مدت یک ساعت "همگن‌سازی" شدند. در مرحله بعد، محلول ۰/۵ مولار P_2O_5 به آرامی و به صورت قطره قطره به محلول ۱/۶۷ مولار کلسیم نیترات که در حال به هم خوردن بود، اضافه شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه مورد همگن‌سازی قرار گرفت و

در رابطه (۱)، d_{hkl} فاصله بین صفحه‌های بلوری و h ، k و l شاخص‌های میلر است. در رابطه (۳)، I_{300} شدت قله مربوط به صفحه (۳۰۰)، $V_{112/300}$ شدت دره موجود بین قله مربوط به صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰) و X_c درجه کریستالی پودر است. اندازه بلورک‌ها (D) با استفاده از فرمول شرر^۱ تخمین زده شده است [۲]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{\theta} \cos \theta_B}, \quad (4)$$

در این رابطه، k ثابت شرر برابر با مقدار 0.9 ، λ طول موج پرتو ایکس، θ_B زاویه براگ مربوط به قله ناشی از پراش، β عرض قله در نصف شدت بیشینه برحسب رادیان و D اندازه نانو ذرات برحسب نانومتر است. طول موج پرتو ایکس برای تابش $CuK\alpha$ برابر با 1.54046 آنگستروم است. استحکام فشاری با استفاده از دستگاه تست یونیورسال (Hounsfield, H5KS) موجود در دانشکده دندانپزشکی تبریز در دمای محیط برای نمونه ستنز شده مورد ارزیابی قرار گرفت. برای انجام تست فشار، نمونه ستنز شده باید در ابعاد استاندارد تهیه شود. برای این کار، نمونه ستنز شده توسط دستگاه پرس تحت فشار $936/47$ MPa به قطر 4 mm و ارتفاع 8 mm به صورت استوانه‌ای شکل تهیه شدند. و در نهایت توسط دستگاه تست یونیورسال با سرعت 0.5 میلی‌متر در دقیقه، مقاومت فشاری نمونه ستنز شده به دست آمد.

۳. نتایج و بحث

طیف XRD نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت ستنز شده در شکل ۲. الف نشان داده شده است. با مقایسه قله‌های ظاهر شده با کارت استاندارد (ICSD no. ۰۰۰۰۹۰۰۴۳۲)، تشکیل هیدروکسی آپاتیت خالص تأیید می‌شود (جدول ۲). با استفاده از این طیف می‌توان میزان بلورینگی و اندازه بلورک‌های نمونه را محاسبه کرد. صفحات متناظر با قله‌های طیف XRD که با شاخص‌های میلر مربوطه در شکل ۲. الف مشخص شده‌اند، تأییدی بر این واقعیت هستند که ساختار بلوری هیدروکسی

به یک محلول شفاف تبدیل شد. محلول شفاف به مدت ۳۴ روز در دمای اتاق نگهداری شد تا به طور کامل خشک شود. سپس، ماده حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای $600^\circ C$ در داخل کوره الکتریکی قرار گرفت تا مواد آلی و فرار آن تجزیه شده و خارج شوند. در نهایت، به مدت ۳ ساعت در دمای $1100^\circ C$ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

به منظور مطالعه فاز نهایی و بررسی تشکیل هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار، پودر ستنز شده مورد تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD, D5000-Germany-Siemens) در محدوده $(2\theta = 70-20^\circ)$ قرار گرفت.

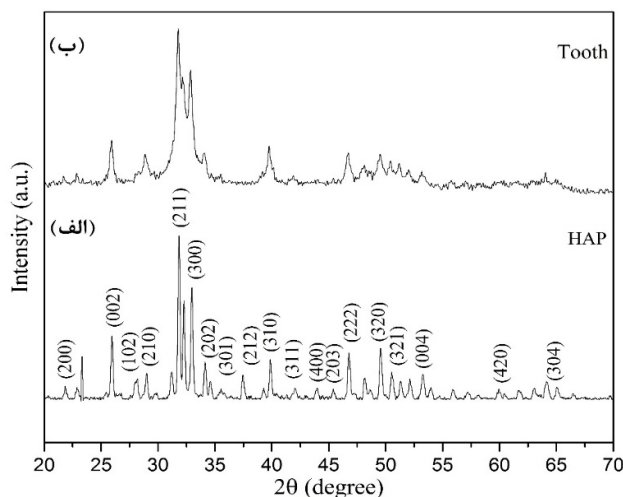
تحلیل نانو ذرات ستنز شده به وسیله طیف فرو قرمز در دمای محیط و در گستره بسامدی $4000-400$ cm^{-1} با استفاده از دستگاه FT-IR, TENSOR ۲۷-Germany صورت گرفت. همچنین ریخت‌شناسی پودر هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEG-SEM, MIRA۳-check) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، یک عدد دندان سالم انسان بعد از ضدعفونی شدن، در محلولی از آب مقطر و اتانول به مدت ۷ روز قرار گرفت و سپس به طور کامل در دمای اتاق خشک شد. هدف از قرار دادن دندان سالم در آب مقطر و افزایش تدریجی اتانول حفظ ساختار اصلی دندان انسان و جلوگیری از تخریب ساختار آن در فرایند خشک‌سازی است. در نهایت، به منظور مطالعه و بررسی ساختار و ریخت‌شناسی آن و مقایسه نتایج حاصل برای نانو ذرات ستنز شده با دندان سالم، عملیات آسیاب و تبدیل دندان به پودر انجام شد و طیف‌های XRD، FT-IR، و نیز تصاویر SEM آن به دست آمد.

پارامترهای شبکه هگزاگونال ($a = b$ و c) و حجم سلول واحد (V) از روابط (۱ و ۲) محاسبه شد [۲] و درجه کریستالی پودر هیدروکسی آپاتیت نیز از رابطه (۳) به دست آمد [۱۸].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.866 a^2 c, \quad (2)$$

$$X_c = 1 - (V_{112/300} / I_{300}), \quad (3)$$



شکل ۲. الگوهای پراش پرتو ایکس (الف) نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و (ب) دندان سالم.

جدول ۲. مقایسه مقادیر 2θ نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با مقادیر موجود در کارت استاندارد (ICSD no. ۰۰۰-۰۰۹-۰۴۳۲).

نمونه	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$2\theta_4$	$2\theta_5$	$2\theta_6$	$2\theta_7$
HAP	۲۵/۸۷	۳۱/۷۷	۳۲/۱۹	۳۲/۹۰	۴۶/۷۱	۴۹/۴۶	۵۳/۱۴
HAP (سنتز شده)	۲۵/۹۵	۳۱/۸۵	۳۲/۲۸	۳۲/۹۸	۴۶/۷۹	۴۹/۵۸	۵۳/۲۸
درصد خطا	۰/۳۰	۰/۲۵	۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۱۷	۰/۲۴	۰/۲۶

جدول ۳. مقایسه مقادیر 2θ دندان سالم انسان با نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده.

نمونه	$2\theta_1$	$2\theta_2$	$2\theta_3$	$2\theta_4$	$2\theta_5$
Tooth	۲۵/۹۱	۳۱/۸۱	۳۲/۸۶	۳۹/۷۸	۴۶/۶۹
HAP (سنتز شده)	۲۵/۹۵	۳۱/۸۵	۳۲/۹۸	۳۹/۲۸	۴۶/۷۹
درصد خطا	۰/۱۵	۰/۱۲	۰/۳۶	۱/۲۵	۰/۲۱

نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با ساختار دندان سالم است. علیرغم همخوانی قابل قبول قله‌های اصلی دو ماده، واضح است در طیف XRD هیدروکسی آپاتیت سنتز شده، قله‌هایی زیادی وجود دارد که در طیف مربوط به دندان سالم مشاهده نمی‌شود. اختلافی که بین این دو طیف مشاهده می‌شود می‌تواند ناشی از عوامل مختلفی باشد. یکی از مهم‌ترین عوامل تفاوت در خواص ماده‌ها و شرایط آزمایشگاهی است. همان‌طور که در بخش

آپاتیت منطبق با ساختار بلوری هگزاگونال است. شکل ۲. ب طیف XRD دندان سالم انسان در محدوده $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ را نشان می‌دهد. مقایسه قله‌های اصلی XRD دندان سالم با نانو ذرات سنتز شده نشان از تطابق بسیار بالای زوایای مربوط به قله‌های با شدت بالا بین دو طیف دارد (جدول ۳). قله اصلی دندان سالم در $31/81^\circ$ و قله اصلی نمونه سنتز شده در $31/85^\circ$ نمایان شده است که این هماهنگی تأییدی بر نزدیکی ساختار

جدول ۴. پارامترهای شبکه هگزاگونال، حجم سلول واحد، درجه بلورینگی و اندازه بلورکهای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده.

نانو ذره	a=b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	X _c	D (nm)
HAP	۹/۳۷	۶/۸۴	۵۲۰/۰۷	۰/۹۱	۳۲/۳۸

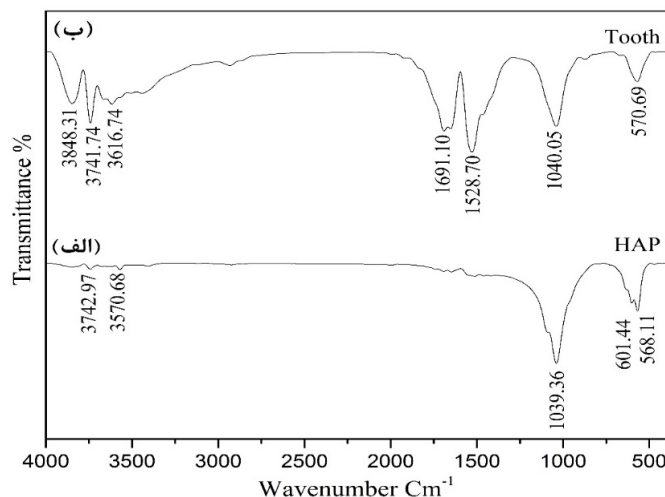
مقدمه اشاره شد، تاکنون گزارشی از سنتز هیدروکسی آپاتیت با ویژگی‌های کاملاً منطبق با ساختار دندان ارائه نشده است. از سوی دیگر، دندان انسان از مواد معدنی و آلی تشکیل شده است. مواد اصلی تشکیل دهنده دندان انسان شامل کلسیم و فسفر است. مواد معدنی عاج دندان، عمدتاً از نمک‌های کلسیم به صورت بلورهای هیدروکسی آپاتیت است که حدود ۷۰ درصد وزن خشک آن را تشکیل می‌دهند. همچنین، مینا که به عنوان لایه محافظی برای عاج تاج دندان محسوب می‌شود، سخت‌ترین بافت بدن به شمار می‌رود که حدود ۹۷ درصد آن مواد معدنی است که عمدتاً به صورت بلورهای هیدروکسی آپاتیت هستند. با همه این اوصاف، سنتز ماده‌ای که ویژگی‌های ساختاری نزدیکی با دندان انسان دارد، شروع مناسبی برای بهبود کیفیت و نزدیک شدن به ساختار دندان واقعی خواهد بود. بر اساس رابطه شرر (رابطه ۴)، با محاسبه عرض قله‌های اصلی نمونه در نصف شدت بیشینه، متوسط اندازه بلورک‌های دندان سالم ۲۶/۸۵ نانومتر تخمین زده شد. از طرفی، متوسط اندازه بلورک‌های محاسبه شده برای نانو ذرات سنتز شده عدد ۳۲/۳۸ نانومتر را نشان می‌دهد.

پارامترهای شبکه هگزاگونال ($a=b$ و c)، حجم سلول واحد (V)، درجه بلورینگی (X_c) و اندازه بلورک‌ها (D) در جدول ۴، نوشته شده است. مقایسه مقادیر محاسبه شده با مقادیر مربوط به ساختار بلوری هگزاگونال استاندارد نشان می‌دهد که ساختار حاضر با تقریب خوبی یک شبکه بلوری هگزاگونال است. ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد به مقادیر استاندارد خود نزدیک بوده و نمونه سنتز شده از درجه بلورینگی بالایی برخوردار است. از جمله ویژگی‌های اساسی ساختار هگزاگونال، امکان قرارگیری اتم‌ها در تنگ پکیده‌ترین حالت است که امکان معرفی ساختار بلوری دارای استحکام مکانیکی بالا را فراهم می‌کند که یکی از پارامترهای لازم و

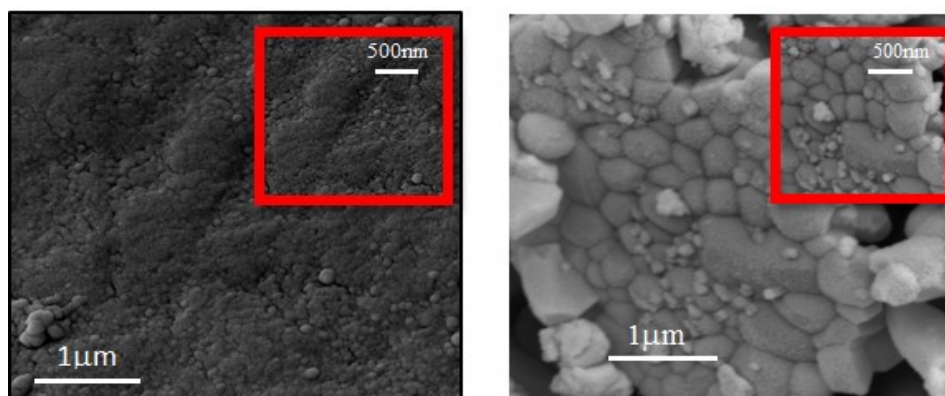
ضروری در کاربرد نانوذرات سنتز شده برای جایگزینی بافت دندان است.

استحکام فشاری هیدروکسی آپاتیت سنتز شده عدد MPa ۵/۵ را نشان می‌دهد که در مقایسه با اعداد جدول ۱، در شرایط فعلی نمونه سنتز شده می‌تواند جایگزین مناسبی برای بافت استخوان اسفنجی باشد. برای بهبود خواص مکانیکی، به نحوی که در بافت‌های سخت‌تر هم بتوان از این ماده استفاده کرد. می‌توان از روش‌های افزایش استحکام، مثلاً کامپوزیت کردن این ماده با مواد سرامیکی بهره گرفت.

باتوجه به طیف FT-IR نمونه سنتز شده در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (شکل ۳. الف)، می‌توان حضور باندهای جذبی در نواحی تقریبی 568 cm^{-1} و 601 cm^{-1} ، مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات (PO_4^{3-}) و قله موجود در ناحیه 1039 cm^{-1} نشان دهنده حرکات کششی گروه فسفات در ساختار هیدروکسی آپاتیت را مشاهده کرد [۹]. همچنین قله‌های ظاهر شده در ناحیه 3570 cm^{-1} و 3742 cm^{-1} مربوط به حرکات کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در ساختار هیدروکسی آپاتیت است [۹]. شکل ۳. ب، طیف FT-IR دندان سالم در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. با مقایسه طیف FT-IR نانوذرات HAP با طیف FT-IR دندان سالم مشاهده می‌شود که باند جذبی مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات مربوط به هیدروکسی آپاتیت که تقریباً در ناحیه تقریبی $540-570 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود، در دندان سالم نیز وجود دارد. قله موجود در طیف FT-IR دندان سالم در ناحیه 1040 cm^{-1} در طیف FT-IR هیدروکسی آپاتیت مربوط به حرکات کششی گروه فسفات است. گستره $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به پیوندهای مولکول آب است. قله‌های دیگر در نواحی تقریبی 1528 cm^{-1} و 1691 cm^{-1} برای دندان سالم را می‌توان به پیوندهای شامل عناصر دیگر از جمله کربن که در ساختار



شکل ۳. طیف‌های FT-IR (الف) هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و (ب) دندان سالم.



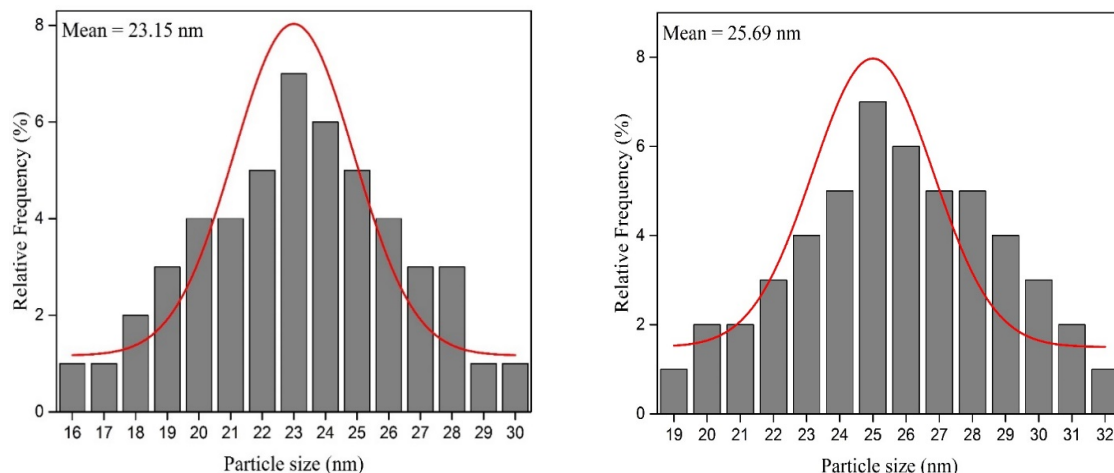
شکل ۴. تصاویر SEM (الف) هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و (ب) دندان سالم با مقیاس ۱ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر.

وجود کلوخه‌های بسیار ریز هم در تصویر قابل مشاهده است. همچنین از تصویر SEM برای دندان سالم (شکل ۴. ب) مشاهده می‌شود، ذرات، کروی‌شکل بوده و اندازه ذرات یکنواخت و در مقیاس نانو است.

توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و دندان سالم که با تابع گوسی برازش شده است در شکل ۵ دیده می‌شود. واضح است که توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و دندان سالم از توزیع نرمال تبعیت می‌کند. متوسط توزیع اندازه ذرات برای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و دندان سالم به ترتیب، ۲۵/۶۹ nm و ۲۳/۱۵ nm به دست آمد. اختلاف اعداد محاسبه شده از تصاویر SEM و روش شرر برای اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده ۲۵/۶ درصد

دندان سالم موجود است، نسبت داد. در این صورت، این دو قله اخیر به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل و ارتعاشات پیوندی C=O خواهند بود. با توجه به بررسی‌هایی که در مورد طیف FT-IR دندان سالم انجام شد و مقایسه‌ای که با طیف FT-IR نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت صورت گرفت، نتایج حاصل از یافته‌های XRD یعنی نزدیکی ساختار نمونه‌های سنتز شده به دندان سالم تأیید می‌شود.

در شکل ۴، تصاویر SEM هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و دندان سالم نشان داده شده است. تصویر SEM هیدروکسی آپاتیت سنتز شده تأیید می‌کند که اندازه ذرات مواد سنتز شده در ابعاد نانو بوده و آثار کلوخه‌شدگی دیده می‌شود. کلوخه‌ها شکل نسبتاً کروی با اندازه نسبتاً یکنواخت دارند؛ هر چند



شکل ۵. توزیع نرمال اندازه ذرات (الف) هیدروکسی آپاتیت سنتز شده و (ب) دندان سالم.

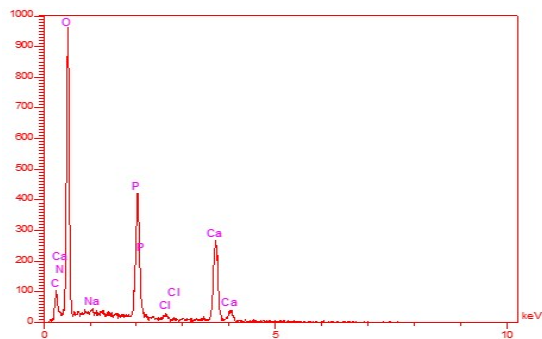
جدول ۵. متوسط توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با کارهای تجربی گزارش شده و دندان سالم.

متوسط توزیع اندازه ذرات (nm)	روش سنتز	ردیف
۲۰۰	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای ۱۰۰ °C) [۱۹]	۱
۱۵۰-۵۰	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای ۱۲۰ °C) [۱۲]	۲
۵۰	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای ۱۲۰ °C) [۲۰]	۳
۴۹	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای ۱۲۰ °C) [۲۱]	۴
۲۸	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای ۸۰ °C) [۲۲]	۵
۲۵/۶۹	سل-ژل (رطوبت زدایی در دمای اتاق)	۶
۲۳/۱۵	دندان سالم	۷

برای رطوبت زدایی، روش حاضر منجر به تولید هیدروکسی آپاتیت با کمینه متوسط توزیع اندازه ذرات در بین روش های گزارش شده می شود (جدول ۵). روش حاضر با روش گزارش شده توسط کلاتر و همکاران [۲۱] کاملاً مشابه بوده و تنها تفاوت دو روش دمای استفاده شده برای رطوبت زدایی است که رطوبت زدایی در دمای اتاق منجر به نصف شدن متوسط توزیع اندازه ذرات می شود. نتیجه جالبی که حاصل می شود این است که متوسط توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در این کار تجربی به مقدار متناظر آن در دندان سالم نزدیک تر است و بنابراین روش حاضر روش بسیار مطلوبی برای استفاده در کارهای بعدی برای سنتز هیدروکسی آپاتیت نانوساختار ارائه

و برای دندان سالم ۱۵/۹ درصد است. بنابراین، نتایج حاصل از دو روش، توافق خوبی با هم داشته و نتایج SEM نیز یافته های XRD را تأیید می کند.

با توجه به گزارش های مختلف [۱۲، ۱۹-۲۲]، سنتز هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل روش بسیار معمولی است؛ اما تفاوت های موجود در مراحل سنتز منجر به نتایج مختلفی در متوسط توزیع اندازه ذرات می شود. به طور مثال، بازه زمانی که محلول تحت تأثیر امواج فرا صوت قرار می گیرد، در توزیع اندازه ذرات تأثیر چشمگیری دارد. همچنین، در برخی از روش ها، سنتز در هوا انجام نشده و تحت تأثیر گاز دیگری مثلاً نیتروژن بوده است [۱۹]. از نقطه نظر دمای استفاده شده



شکل ۶. طیف EDX برای دندان سالم.

می‌کند.

عناصر موجود در دندان سالم که با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) تعیین می‌شود (شکل ۶)، حضور قله‌های کلسیم، فسفر، کربن و اکسیژن را در ساختار دندان سالم نشان می‌دهد. با توجه به عناصر اصلی سازنده هیدروکسی آپاتیت ماده سنتز شده عناصر اصلی سازنده ساختار دندان را در بر داشته و بنابراین می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای دندان واقعی در نظر گرفته شود.

۴. نتیجه‌گیری

بررسی و مقایسه مشخصات ساختاری نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و دندان سالم انسان، توسط یک ارزیابی مقایسه‌ای، متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، تحلیل قله‌های طیف پراش اشعه X و طیف FT-IR نشان می‌دهد که ماده سنتز شده توافق خوبی با ساختار

اصلی دندان سالم دارد. از نظر ریخت‌شناسی نانو ذرات سنتز شده و دندان سالم هر دو تقریباً کروی هستند و اندازه آنها با تقریب قابل قبولی با هم توافق دارند. همچنین استحکام فشاری نانو ذرات سنتز شده که با تقریب قابل قبولی در حد استحکام فشاری استخوان اسفنجی است این ماده را نماینده مناسبی برای جایگزینی در بدن انسان معرفی می‌کند.

مراجع

1. B H Fella, N Josselin, D Chappard, P Weiss, and P Layrolle, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **18** (2007) 287.
2. M. safari Gezaz, S. Mohammadi Aref, and M. Khatamian, *Mater. Chem. Phys.* **226** (2019) 169.
3. H Badran, I S Yahia, M S Hamdy, and N S Awwad, *Radiat. Phys. Chem.* **130** (2017) 85.
4. Kh R Mohamed, H H Beherei, G T El Bassyouni, and N El Mahallawy, *Mater. Sci. Eng. C.* **33** (2013) 4126.
5. A Bianco, I Cacciottia, M Lombardib, L Montanarob, E Bemporad, and M Sebastianic, *Ceram. Int.* **36** (2010) 313.
6. T Guo, W Kang, D Xiao, R Duan, W Zhi, and J Weng, *Molecules.* **19** (2014) 149.
7. M R Saeri, A Afshar, M Ghorbani, N Ehsani, and C C Sorrell, *Mater. Lett.* **57** (2003) 4064.
8. Y. Sun, G. Guo, D. Tao, and Z. Wang, *J. Phys. Chem. Solids.* **68** (2007) 373.
9. M Toriyama, A Ravaglioli, A Krajewski, G Celotti, and A Piancastelli, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 429.
10. C C Silva, A G Pinheiro, R S Deoliveira, J C Goes, N Aranha, L R Deoliveira, and A S B Sombra, *Mater. Sci. Eng. C.* **24** (2004).
11. L Yuncao, C Bozhang, and J F Hung, *Ceram. Int.* **31** (2005) 1041.
12. I S Kim and P N Kumta, *Mater. Sci. Eng. B.* **111** (2004) 232.
13. D M Liu, Q Yang, T Troczynski, and W J Tseng, *Biomaterials* **23** (2002) 1679.
14. S Salehi and M H. Fathi, *Ceram. Int.* **36** (2010) 1659.
15. M Mazaheri, M Haghighatzadeh, A M Zahedi, and S K Sadrezaad, *J. Alloy. Comp.* **471** (2009) 180.
16. M Eilbagi, R Emadi, K Raeissi, M Kharaziha, and A Valiani, *Mater. Sci. Eng. C.* **68** (2016) 603.
17. M Akao, H Aoki, and K Kato, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 809.
18. E Landi, A Tampieri, G Celotti, and S Sprio, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2377.
19. L Pierre, A Ito, and T Tateishi, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1421.
۲۰. م. ر فروغی، س کرباسی، و م ع س سجادی، *نشریه علم مواد* **۲۱** (۱۳۸۹) ۳۶.
۲۱. م کلاتر، م مجاهدیان، و ن و مهرجردی، *نشریه مهندسی متالورژی و مواد* **۲۷**، ۲ (۱۳۹۵) ۸۳.
22. M H Fathi and A Hanifi, *Mater. Lett.* **61** (2007) 3978.