



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تولید هیدروکسی آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال

جلال‌الدین حسین‌زاده^۱، صاحبعلی منافعی^{۲*}^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، سمنان، ایران^۲ استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، سمنان، ایران

چکیده در این پژوهش، بررسی و تولید هیدروکسی آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترمال در دو دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با استفاده از مواد افزودنی آب و الکل انجام شد. برای بررسی ساختار فازی، شناسایی ترکیبات آلی پودر و ریخت‌شناسی ذرات، به ترتیب از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج XRD نشان داد که پیک‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت، در محدوده 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه قرار دارند. با توجه به نتایج به دست آمده، مشخص شد که برای تشکیل ساختار هیدروکسی آپاتیت، به حداقل دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب نیاز است. نتایج FTIR نیز نشان داد که پیک 1032 cm^{-1} ، مربوط به گروه شیمیایی $(\text{PO}_4)^{3-}$ و پیک 560 cm^{-1} ، مربوط به $(\text{OH})^-$ است. در نتیجه، پودر هیدروکسی آپاتیت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ به دست آمده، می‌تواند در کارهای پزشکی مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۲۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۰۶

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۷/۲۸

کلیدواژه‌ها:

هیدروکسی آپاتیت،

استخوان ماهی،

پراش پرتو ایکس (XRD)،

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)،

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>URL: https://www.jamt.ir/article_126464.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 25-33

Investigation of Hydroxyapatite Production from Yellow Fish Bones by Hydrothermal Method

Jalaladdin Hosseinzadeh¹, Sahebali Manafi^{2*}¹ M. Sc., Faculty of Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Semnan, Iran² Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Semnan, Iran

Paper History:

Received: 2020-11-11

Revised in revised form: 2021-01-25

Accepted: 2021-10-20

Keywords:

Hydroxyapatite,

Fish Bone,

X-Ray Diffraction (XRD),

Infrared Spectroscopy (FTIR),

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Abstract In this study, hydroxyapatite was produced and produced from yellow fish bones by hydrothermal method at two temperatures of 150 and 200 °C using water and alcohol additives. X-ray diffraction (XRD) analysis, infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the fuzzy structure, identification of powder organic compounds and particle morphology, respectively. XRD results showed that the peaks related to hydroxyapatite are in the range $2\theta = 30 - 40^\circ$. According to the obtained results, it was found that to form the structure of hydroxyapatite, a minimum temperature of 200 degrees Celsius with water additive solution is required. The FTIR results also showed that the peak of 1032 cm^{-1} belongs to the chemical group $(\text{PO}_4)^{3-}$ and the peak of 560 cm^{-1} belongs to $(\text{OH})^-$. As a result, the obtained hydroxyapatite powder $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ can be used in medical work.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>URL: https://www.jamt.ir/article_126464.html

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، سمنان، شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۵۳۰، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۰۵۳۷

پیام نگار: ali_manafi2005@yahoo.comPlease cite this article as: Hosseinzadeh, J., Manafi, S., "Investigation of hydroxyapatite production from yellow fish bones by hydrothermal method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 25-33. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.248565.1122>).

۱- مقدمه

انسان، در معرض انواع بی‌شماری از بیماری‌ها قرار دارد که برخی از آن‌ها منجر به آسیب‌دیدگی استخوان، مفاصل و دندان‌ها می‌شود. در چنین موارد ناگواری، برای بهبود زندگی بیماران یا قربانیان و آسایش بیشتر آن‌ها، از انواع درمان‌ها و اقدامات مقابله‌ای استفاده شده است. با پیشرفت تحقیقات در جهت یافتن راه‌حل‌های سودمند برای رفع این مسائل، مواد مختلفی با کاربردهای متنوعی تهیه شده است که بیشتر آن‌ها در طیف ترکیبات کلسیم فسفات (CaP) قرار دارند که یکی از مهم‌ترین آن‌ها هیدروکسی‌آپاتیت^۱ (HA) است. معمولاً این ترکیب فسفات کلسیم، به‌طور طبیعی در بخش معدنی دندان‌ها، پوسته‌ها و استخوان‌های بسیاری از موجودات زنده یافت می‌شود. هیدروکسی‌آپاتیت، غالب ساختار استخوان انسان را تشکیل می‌دهد، مینای دندان را می‌سازد و در بعضی از قسمت‌های مغز، به مقدار کمی جمع می‌شود [۱].

هیدروکسی‌آپاتیت، ماده‌ای معدنی با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، ترکیبی از کلسیم و فسفر، دارای دو ساختار بلوری هگزاگونال و مونوکلینیک و یک زی‌سرامیک^۲ زیست‌سازگار و زیست‌فعال است. هیدروکسی‌آپاتیت با ساختار بلوری هگزاگونال، غیراستوکیومتری است و در حالت استوکیومتری، به‌صورت مونوکلینیک تشکیل می‌شود. هر دو شکل بلوری هگزاگونال و مونوکلینیک، از نظر انرژی برای هیدروکسی‌آپاتیت مناسب هستند [۲ و ۳]. مواد معدنی استخوان، نوعی هیدروکسی‌آپاتیت غیراستوکیومتری است که حدود ۷۰ درصد وزن و بیش از نیمی از حجم استخوان‌های انسان را تشکیل می‌دهد [۱ و ۴]. با گذشت سال‌ها، رشد مجدد استخوان‌های شکسته و بافت سخت بیمار، همچنان یک نگرانی اساسی در تحقیقات پزشکی است. در حال حاضر، هیدروکسی‌آپاتیت به‌دلیل زیست‌سازگاری استثنایی، در بیشتر زمینه‌های پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده، در زمینه‌های مختلف پزشکی مانند ابزار پزشکی، تحویل دارو، پرکننده‌های استخوان و دندان، پروتز^۳ ارتز^۴ و کاشتینه‌های آزمایشگاهی کاربرد دارد [۴ و ۵].

هیدروکسی‌آپاتیت با خواص مطلوب، به‌عنوان مهم‌ترین ماده زیستی، جایگزین مناسبی برای بافت‌های سخت آسیب‌دیده بدن انسان است. در درجه اول، به‌عنوان یک ماده فعال زیستی^۶ مهم، در بازسازی استخوان استفاده می‌شود [۶]. همچنین، به‌عنوان یک ماده رمینرالیزه‌کننده^۷، در سطح مینای دندان کاربرد دارد. ویژگی‌هایی همچون زیست‌سازگاری، پتانسیل رمینرالیزاسیون و اثربخشی آن در کاهش انحلال مینای دندان در شرایط اسیدی (به‌دلیل جذب بیشتر کلسیم روی سطح دندان با ضایعات اولیه پوسیدگی و کاهش ریزش در حفرات دندانی) باعث شده تا این ماده در تحقیقات جدید، مورد توجه فراوان قرار گیرد [۶-۱۱]. ذرات هیدروکسی‌آپاتیت موجود در استخوان و دندان، به‌ترتیب دارای ریخت‌شناسی‌های صفحه‌ای و سوزنی با ابعاد نانو هستند. هیدروکسی‌آپاتیتی که در ساختار طبیعی استخوان و دندان وجود دارد، تحت عنوان هیدروکسی‌آپاتیت سنتزی شناخته می‌شود. توانایی هیدروکسی‌آپاتیت برای تبدیل سریع به یک قطعه الکتریکی در زیر قطبش کم (۱ کیلوولت بر سانتی‌متر)، آن را به‌عنوان یک جایگزین عالی برای کاشتینه‌های پروتز فعال تبدیل می‌کند [۷-۱۹]. با توجه به کاربردهای ارتوپدی، هیدروکسی‌آپاتیت مصنوعی بیولوژیکی مرتبط، به ماده‌ای بسیار جذاب برای استفاده در حوزه پزشکی تبدیل شده است. با این حال، منابع بسیار کمی از پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت در مقیاس زیر میکرون وجود دارند که مقرون به‌صرفه‌اند [۱۶-۲۰]. هیدروکسی‌آپاتیت را می‌توان با انواع فن‌هایی که به‌طور گسترده به پنج روش طبقه‌بندی می‌شوند، سنتز کرد: (۱) روش‌های خشک: شامل حالت جامد و واکنش‌های مکانیکی و شیمیایی؛ (۲) روش‌های گرمایی: استفاده از محلول‌های آبی با دما و فشار بالا، به‌عنوان مثال می‌توان به روش‌های هیدروترمال، امولسیون، میکروامولسیون و سونوشیمیایی اشاره کرد؛ (۳) فرایندهای دما بالا: شامل احتراق و تجزیه در اثر حرارت؛ (۴) سنتز مبتنی بر منابع زیست‌زاد^۸؛ می‌تواند از استخوان‌های ماهی، پوسته تخم‌مرغ و استخوان‌های گاو، در حضور بیومولکول‌ها یا بیومرگ‌ها^۹ استخراج شود؛ و

⁵ Implant⁶ Biological⁷ Remineralizing⁸ Biogenic⁹ Biomberg¹ Hydroxyapatite² Bioceramic³ Protez⁴ Ortez

می‌تواند راحت‌تر انجام شود. در این پژوهش، بررسی و تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی زرد به روش هیدروترومال انجام شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، از استخوان ماهی زرد برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت به روش هیدروترومال، استفاده شد. استخوان‌ها از ماهی زرد که نوعی ماهی از گونه‌های نادر موجود در سد شهید کاظمی بوکان ($36^{\circ}31'16''N$) $46^{\circ}12'32''E$ از شهرهای کردنشین در جنوب استان آذربایجان غربی ایران است، تهیه شد. به‌منظور تهیه استخوان‌های عاری از هرگونه گوشت و چربی، ابتدا، ماهی‌ها در آب به مدت ۳۰ دقیقه جوشانده شد تا گوشت و چربی‌ها کاملاً جدا شوند. سپس، استخوان‌ها، (با زدودن گوشت و چربی از آنها) تمیز شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، خشک شدند. در نهایت، استخوان‌ها به‌وسیله هاون، تکه‌تکه شدند و در خشک‌کن به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا رطوبت استخوان‌ها حذف شود. برای حذف رطوبت و خشک‌کردن استخوان‌ها، از کوره صنعتی و الکتریکی Memmert با مشخصات Beschickung-loading Model استفاده شد. پس از خرید کردن استخوان‌ها، به محفظه 100-800 آسیاب، منتقل شدند. به‌منظور پودر کردن استخوان‌ها به‌طور یکجا، از دستگاه آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای^۶ مدل MPM-107 ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس^۷ و محفظه آسیاب حاوی گلوله‌های فلزی ریز و درشت با نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۲۰ به ۱، با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. در این پژوهش، از آب و الکل به‌عنوان حلال در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. نمونه پودر شده در داخل اتوکلاو در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با الکل اتانول و در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، ترکیب و به مدت ۲ ساعت در داخل کوره صنعتی قرار داده شد. نمونه‌ها از محفظه اتوکلاو، خارج و از صافی، عبور داده شد و در دمای اتاق گذاشته شد تا خشک شوند. برای حذف کامل رطوبت، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۱۰

(۵) ترکیبی از روش‌های فوق‌الذکر [۲۴-۱۰]. معمولاً با استفاده از روش هیدروترومال، می‌توان به پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت با درجه بلورینگی و نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به مقدار استوکیومتری دست یافت. البته پودرهای به‌دست‌آمده معمولاً کلوخه هستند و توزیع ذرات آن‌ها در محدوده وسیعی قرار دارد. بنابراین، توزیع اندازه ذرات به‌سادگی نمی‌تواند در شرایط هیدروترومال کنترل شود [۲۵-۱۵].

مارلیانا^۱ و همکارانش، سنتز و ویژگی‌های هیدروکسی‌آپاتیت تهیه‌شده از ضایعات استخوان ماهی را مورد ارزیابی قرار دادند و به خواص زیست‌سازگاری مناسبی دست یافتند [۲۵]. رامش^۲ و همکاران، از روش هیدروترومال آسان برای تولید ذرات هیدروکسی‌آپاتیت با استفاده از پوسته تخم‌مرغ، به‌عنوان پیش‌ساز^۳ کلسیمی و عصاره زباله میوه (پوست موز)، به‌عنوان قالب‌های بیومولکولی، استفاده کردند. نتایج نشان داد که پکتین استخراج‌شده از عصاره‌های پوست موز، به تنظیم رشد بلور برای دستیابی به پودر هیدروکسی‌آپاتیت همگن، کمک می‌کند [۲۶]. نگوین کیم نگا^۴ و همکارانش، اولین مطالعه دقیق در مورد آزمایش‌های بیولوژیکی هیدروکسی‌آپاتیت حاصل از پوسته‌های تخم‌مرغ را انجام دادند و سنتز آسان نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت را (که آپاتیت بیولوژیکی را با استفاده از پوسته‌های تخم‌مرغ، به‌عنوان یک پیش‌ساز بیولوژیکی کلسیم، تقلید می‌کند) با استفاده از روش هیدروترومال و با کمک برמיד ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم^۵ برای مهندسی بافت استخوان ارائه کردند [۲۷].

سنتز هیدروترومال، روشی برای تهیه نانومواد است که واکنش در محلول مایع در داخل یک دستگاه پرفشار به نام اتوکلاو انجام می‌شود. دما در اتوکلاو می‌تواند بالای نقطه جوش آب تنظیم شود تا به فشار بخار اشباع برسد. سنتز هیدروترومال به‌طور گسترده برای تهیه نانوذرات سرامیکی به‌کار می‌رود. در این روش، کنترل اندازه دانه، ریخت‌شناسی ذرات، فازهای بلوری و شیمی سطح، از طریق تنظیم ترکیب محلول، دما و فشار واکنش، خواص حلال، افزودنی‌ها و زمان پیرسازی،

¹ Marliana

² Ramesh

³ Precursor

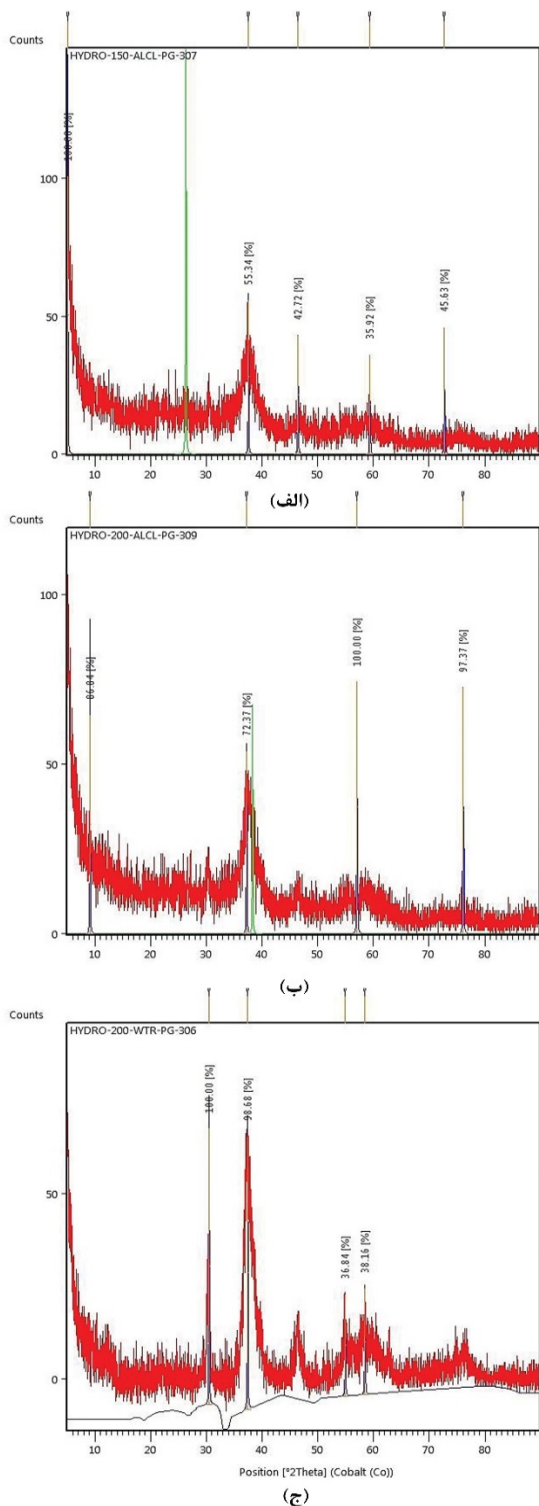
⁴ Nguyen Kim Nga

⁵ Cetyltrimethylammonium Bromide

⁶ Planetary Ball Mill

⁷ Amin Asia Fanavar Pars Company

دارد. شدت پیک‌ها در بازه 2θ برابر با 30° تا 40° درجه در شکل (ج) در مقایسه با شکل‌های (الف) و (ب)، نشان‌دهنده رشد بلور هیدروکسی‌آپاتیت است.



شکل ۱. نمودار پراش پرتو ایکس از پودر هیدروکسی‌آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (الف) در دمای 150°C درجه سلسیوس با الکل، (ب) در دمای 200°C درجه سلسیوس با الکل و (ج) در دمای 200°C درجه سلسیوس با آب

درجه سلسیوس، داخل کوره صنعتی قرار داده شد و وقتی که نمونه‌ها کاملاً خنک شدند، با هاون کوبیده تا پودر یکدستی حاصل شود. برای شناسایی اثر زمان، دما و غلظت آب بر ساختار نانوذرات پودر و استخوان ماهی و تعیین و بررسی تغییرات فاز و آنالیز فازی در هر نمونه آزمایش، از دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل PW3710 استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج 1.54 آنگستروم استفاده شد. زمان توقف در هر گام، 12 ثانیه، اندازه گام، 0.02 درجه و محدوده روبش، 10° تا 100° درجه انتخاب شد. شناسایی فازها توسط نرم‌افزار کامپیوتری X-Pert High Score صورت گرفت. به منظور تعیین ریخت‌شناسی ذرات در ابعاد میکرونی و نانومتری، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. در راستای بررسی ساختار ترکیبات و پیوندهای شیمیایی، از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۳ (FTIR) مدل Vector33 ساخت شرکت بروکر کشور آلمان، استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل‌های (الف) و (ب)، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر استخوان ماهی زرد هیدروترمال شده را به ترتیب در دمای 150°C و 200°C درجه سلسیوس با ماده افزودنی الکل اتانول نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، زمان کافی برای تشکیل پیک‌های فاز هیدروکسی‌آپاتیت وجود نداشته است. شکل (ج)، الگوی XRD نمونه را در دمای 200°C درجه سلسیوس با ماده افزودنی آب نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد با افزایش دما از 150°C به 200°C درجه سلسیوس، شدت پیک رخ می‌دهد؛ به طوری که در دمای ستنز 200°C درجه سلسیوس با آب، واکنش هیدروترمال به طور کامل انجام شده است و شدت پیک‌ها و تیز بودن آن‌ها، نشان‌دهنده آن است که فاز هیدروکسی‌آپاتیت به طور کامل بلوری شده و به صورت تک‌فاز بدون هیچ‌گونه ناخالصی در نمونه وجود

¹ X-Ray Diffraction

² Scanning Electron Microscope

³ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت نشان داد که شرایط فرایند در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس، بهترین نتیجه را برای تولید سنتز HA داشته است [۲۸]. نتایج پژوهش سونیل^۲ و جاگاناثامب^۳ روی تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی به وسیله عملیات حرارتی نشان داد که تولید هیدروکسی‌آپاتیت از دمای ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس انجام شده است [۲۹]. رکن‌آبادی و همکاران با بررسی اثر افزودن نانوبلور هیدروکسی‌آپاتیت طبیعی روی خواص مکانیکی و ریزساختاری سیمان سولر دریافتند دمای تولید هیدروکسی‌آپاتیت، ۱۱۰۰ درجه سلسیوس بوده است [۳۰]. بهزاد و محمد چهکنندی که روی بهبود خلوص نانوپودرهای هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده با استفاده از فرایند سل-ژل کار کردند، دمای ۶۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس را به‌عنوان دمای بلورینگی برای تهیه نانوپودرهای هیدروکسی‌آپاتیت اعلام کردند [۳۱].

همچنین، یونسی و همکاران با تولید سرامیک زیست‌سازگار هیدروکسی‌آپاتیت از خاکستر استخوان، به بررسی اثر دمای فرایند تولید بر خلوص فازی و ترکیب شیمیایی آن پرداختند که به دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت هم از نظر توزیع اندازه بلورها و هم از نظر خلوص و ترکیب شیمیایی دست پیدا کردند [۳۲]. با توجه به اطلاعات و پژوهش‌های به‌دست‌آمده، کمترین دمایی که تاکنون برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت به‌کار رفته، دمای بین ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس است. نوآوری پژوهش حاضر، این است که دما برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت به حداقل رسانده شد و نویسندگان با استفاده از روش هیدروترمال، به تولید پودر هیدروکسی‌آپاتیت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس که پایین‌ترین دما تاکنون است، نائل شدند.

شکل ۲ و ۳، تصاویر SEM نمونه عملیات حرارتی شده در دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس (از بخشی از نمونه با بیشترین توزیع اندازه ذرات) را نشان می‌دهد که در شکل ۲(الف) با بزرگنمایی ۲۰، شکل ۲(ب) با بزرگنمایی ۵ و شکل ۲(ج) با بزرگنمایی ۵۰ میکرومتر قابل مشاهده است و همچنین در شکل ۳(الف) با بزرگنمایی ۱، شکل ۳(ب) با بزرگنمایی ۵

پیک‌های مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت در محدوده 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه، کاملاً مشخص شده است. همان‌طور که در این تصاویر ملاحظه می‌شود، حداقل دما برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت، ۲۰۰ درجه سلسیوس است که برای افزایش درجه بلورینگی، می‌توان دما را افزایش داد. روش مورد استفاده در این پژوهش، براساس رابطه شرر است:

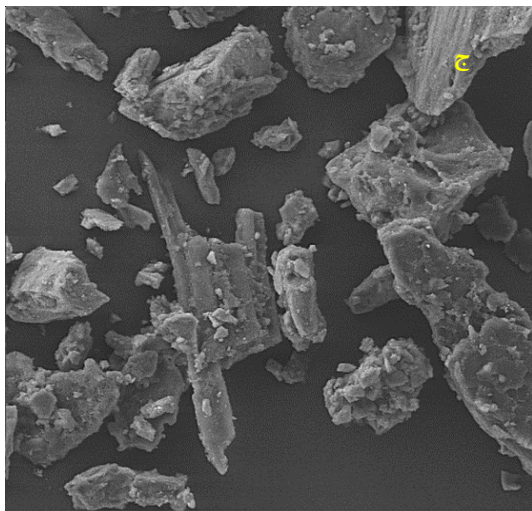
$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

که در آن D، اندازه بلورک‌ها برحسب نانومتر، λ، طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر، B، پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان و θ، زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب درجه است. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های بلوری، کمتر از ۰/۱ میکرومتر (۱۰۰۰ آنگستروم) باشد. اندازه دانه‌های محاسبه‌شده با کمک رابطه شرر، تخمینی خواهد بود. با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط به کرنش و خطای دستگاه، می‌توان دقت این روش را بهبود داد. محاسبات شرر نشان می‌دهد که اندازه بلورک نمونه هیدروکسی‌آپاتیت که به مدت ۲۴ ساعت حرارت دیده، حدود ۱۸ نانومتر است. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که در پودر هیدروکسی‌آپاتیت تولیدی در بازه 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه، ناخالص‌های معدنی با کمترین درصد وزنی وجود دارند و هیدروکسی‌آپاتیت تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب، از لحاظ ساختاری پایدار است. همچنین نتایج نشان داد که حداقل زمان و دمای لازم برای تشکیل فاز هیدروکسی‌آپاتیت به روش هیدروترمال، ۲ ساعت و ۲۰۰ درجه سلسیوس و برای از بین بردن رطوبت کامل پس از هیدروترمال، ۳ ساعت و ۱۱۰ درجه سلسیوس است. پیک‌های تیز، باریک و واضح، به‌طور کامل مربوط به فاز هیدروکسی‌آپاتیت موجود در پودر استخوان ماهی زرد هیدروترمال‌شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با محلول افزودنی آب است و نشان‌دهنده خلوص و بلوری شدن بالای هیدروکسی‌آپاتیت تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس است. در همین راستا و مشابه با پژوهش حاضر، نتایج پژوهش باتیستا^۱ و همکاران روی مدل‌سازی و بهینه‌سازی سنتز احتراقی

² Sunila

³ Jagannathamb

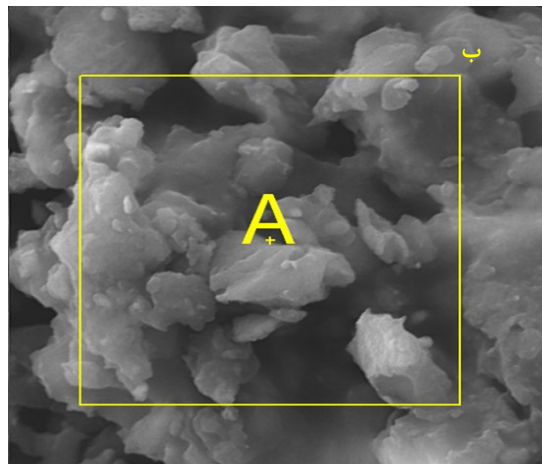
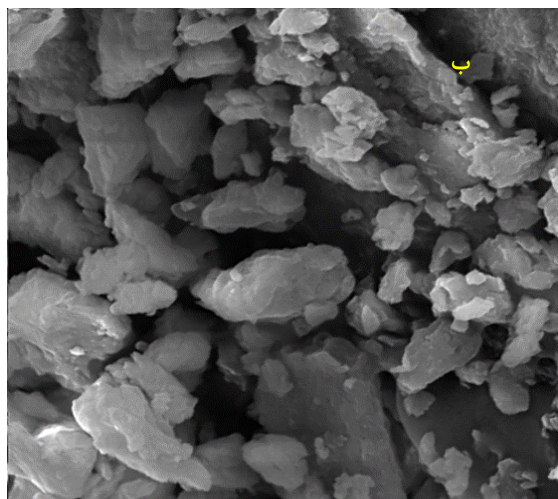
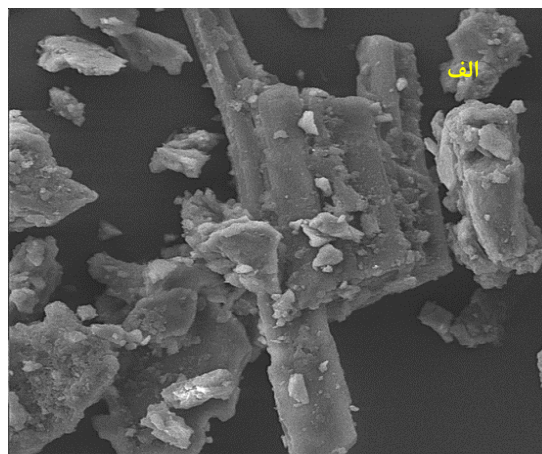
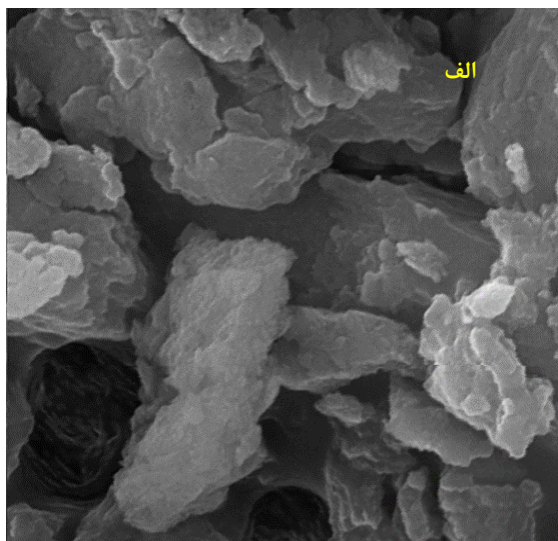
¹ Batista

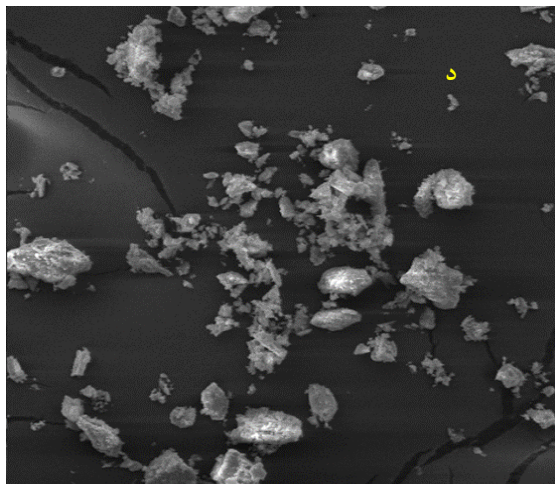


شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس با الکل، با بزرگنمایی الف) ۲۰ میکرومتر، ب) ۵ میکرومتر و ج) ۵۰ میکرومتر

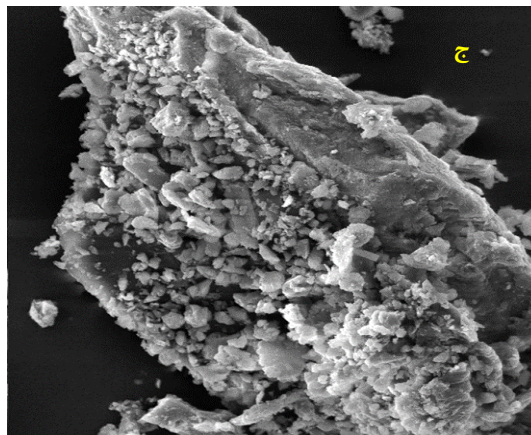
و شکل ۳(ج) با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر دیده می‌شود. شکل‌های ۲ و ۳، ریخت‌شناسی تقریباً مشابهی دارند؛ اما شکل ۴، ریخت‌شناسی متفاوتی نسبت به آن‌ها دارد. اطلاعات به دست آمده نشان می‌دهد که اندازه قطر ذرات، در بازه ۱ تا ۱۰۰ میکرون قرار دارد. ریخت‌شناسی ذرات در اثر عملیات حرارتی در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس که به مدت زمان مشخص در آزمایشگاه انجام شده، به صورت چندضلعی‌های نامشخص به دست آمده است. همچنین توزیع اندازه و شکل ذرات، یکنواخت نیست و در حول و حوش اندازه خاصی قرار نگرفته‌اند و ریخت‌شناسی محصول تولیدشده با الکل در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس، از مشخصات ظاهری مناسبی برخوردار نیست و نمی‌توان از آن در کاربردهای پزشکی استفاده کرد.

شکل ۴، تصاویر SEM نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس (از قسمتی با بیشترین توزیع اندازه ذرات) را نشان می‌دهد.

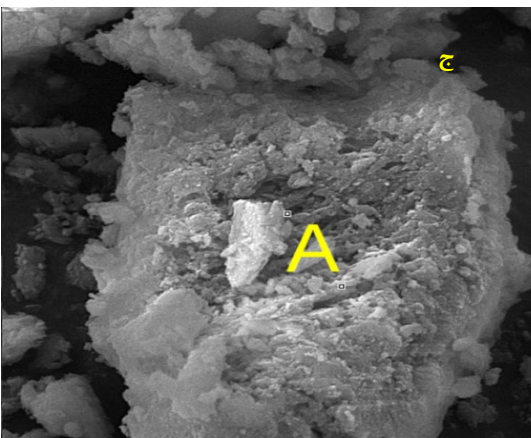
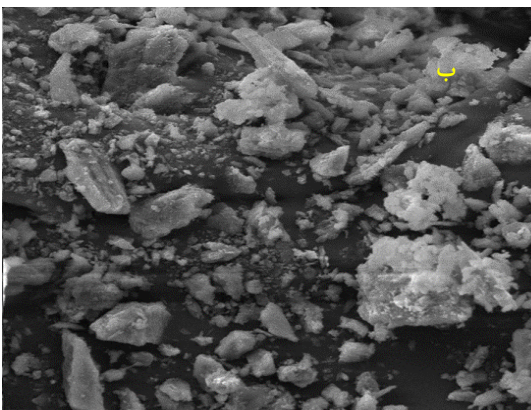
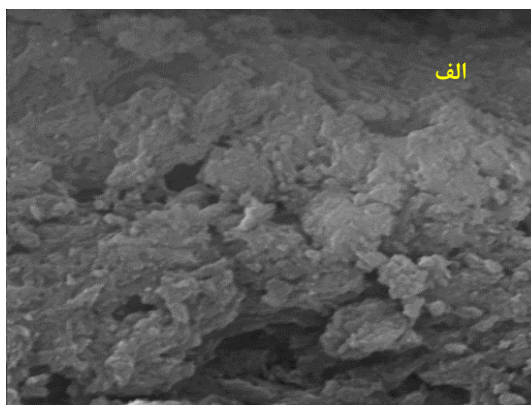




شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، با بزرگنمایی الف) ۱ میکرومتر، ب) ۲۰ میکرومتر، ج) ۵ میکرومتر و د) ۱۰۰ میکرومتر



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر تولیدشده از استخوان ماهی زرد، در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با الکل، با بزرگنمایی الف) ۱ میکرومتر، ب) ۵ میکرومتر و ج) ۲۰ میکرومتر



اطلاعات به دست آمده، نشان می‌دهد که اندازه قطر ذرات، در بازه ۱ تا ۱۰۰ میکرون قرار دارد. ریخت‌شناسی ذرات عملیات حرارتی شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با مدت‌زمان مشخص، کروی است. همچنین، توزیع اندازه و شکل ذرات، به‌طور نسبی یکنواخت است و در محدوده اندازه خاصی قرار دارد؛ از این‌رو محصول تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، از مشخصات ظاهری مناسبی برخوردار است و در کاربردهای پزشکی می‌توان از آن استفاده کرد.

شکل ۵ الف) تا ۵ ج)، طیف‌های FTIR نمونه‌های آزمایش شده را در حالت‌های مختلف و با شرایط محیطی مشخص شده (در دمای ۲۲ درجه سلسیوس و رطوبت ۱۷ درصد)، مطابق روش آزمون ASTM1252 مورد استفاده در آزمایشگاه، نشان می‌دهد. در شکل ۵ الف) و ۵ ب) مشاهده می‌شود که در دمای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، تغییرات چندانی در پیک‌ها مشاهده نمی‌شود. در شکل ۵ ج) که آب افزوده شده است، تغییراتی در پیک‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که در محور افقی در بازه ۱۰۰۰ تا ۵۰۰ cm^{-1} ، پیک‌های 1032 cm^{-1} و 560 cm^{-1} ، نشان‌دهنده تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت است.

بررسی طیف استخوان ماهی در شکل‌های ۵ الف) تا ۵ ج)، نشان‌دهنده آن است که پیک 1571 cm^{-1} ، مربوط به گروه کربنات است. مقایسه طیف FTIR استخوان، حاکی از

در این پژوهش، تولید هیدروکسی‌آپاتیت از استخوان ماهی زرد با استفاده از روش هیدروترمال با مطالعه اثر دماهای ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی الکل و نیز دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب در ترکیب با استخوان ماهی، انجام شد و نتایج زیر بدست آمد:

۱. در روش هیدروترمال در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب، پیک‌های مشخصه هیدروکسی‌آپاتیت در طیف XRD در محدوده 2θ برابر با ۳۰ تا ۴۰ درجه ظاهر می‌شود که این دما، حداقل دما برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت است.

۲. ریخت‌شناسی ذرات در نمونه‌های به‌دست آمده در اثر عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، به‌صورت ذرات کروی با توزیع اندازه و شکل نسبتاً یکنواختی است.

۳. طیف FTIR نمونه تولیدشده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب، تغییر پیک‌ها در بازه 1000 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} ، پیک 1032 cm^{-1} مشخصه گروه شیمیایی $(\text{PO}_4)^{3-}$ و پیک 560 cm^{-1} مربوط به $(\text{OH})^-$ را نشان می‌دهد که مؤید تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت است.

۴. برای تشکیل ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، به حداقل دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودنی آب نیاز است. افزایش زمان و دما، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها و درجه بلورینگی پودر هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود و بخشی از پودر به‌صورت کلوخه در می‌آید. این پودرها به‌دلیل ریخت‌شناسی مناسبی که دارند، می‌توانند در نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان فاز تقویت‌کننده به‌کار روند و به‌دلیل مشابهت با بخش معدنی استخوان و دندان، می‌توانند به‌عنوان محرک استخوان‌سازی در ترمیم استخوان و دندان به‌کار روند.

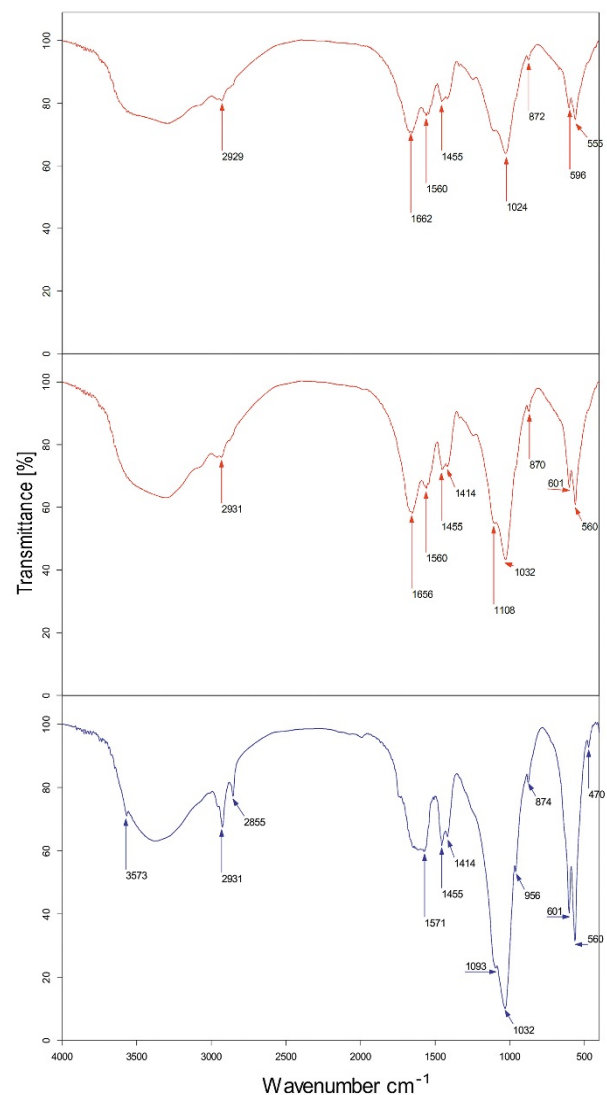
۵- سپاسگزاری

این مقاله از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با شناسه ۰۱۰۴۴۰۷۳۰۹۷۱۰۰۲ استخراج شده و محل اجرای آزمایش‌ها، در پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت کرج بوده است.

مراجع

1. Agbeboh, N. I., Oladele, I. O., Daramola, O. O., Adediran, A. A., Olasukanmi, O. O., Tanimola, M. O., "Environmentally sustainable processes for the synthesis of hydroxyapatite", *Heliyon*, Vol. 6, No. 4, (2020), e03765. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03765>

حذف ترکیبات آلی حین عملیات حرارتی است. باتوجه به نتایج حاصل از FTIR، دمای بهینه برای اطمینان از حذف کامل ترکیبات آلی هنگام تبدیل استخوان ماهی زرد به هیدروکسی‌آپاتیت، دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با مواد افزودنی در آب است و به‌همین‌خاطر هیدروکسی‌آپاتیت تولیدی در این دما، هیدروکسی‌آپاتیت طبیعی نامیده می‌شود. شدت پیک‌های FTIR در حالت ۲۰۰ درجه سلسیوس با آب، معرف تشکیل شبکه هیدروکسی‌آپاتیت با بلورینگی مناسب در این دما است.



شکل ۵. طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) (الف) در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز نشده، (ب) در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن الکل، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز نشده و (ج) در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس با افزودن آب، هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده

۴- نتیجه‌گیری

17. Ge, Z., Baguenard, S., Lim, L. Y., Wee, A., Khor, E., "Hydroxyapatite chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes", *Journal of Biomaterials*, Vol. 25, (2014), 1049-1058. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00612-4)
18. Jarcho, M., Bolen, C. H., Thomas, M. B., Bobick, J., Kay, J. F., Doremus, R. H., "Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *Journal of Materials Science*, Vol. 11, (1976), 2027-2035. <https://doi.org/10.1007/BF02403350>
19. Abhinav S., Kakimoto K. I., Kumar-Dubey A., "Polarization induced dielectric and electrical response of electrovector hydroxyapatite and ferroelectric sodium potassium niobate ceramics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 53, No. 39, (2020), 395402. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab946d>
20. Mitchell, C., Kennard, R., Roozbahani, S., Min-Kim, S., Kukkk, K., Mason, M., "One-step hydrothermal synthesis with in situ milling of biologically relevant hydroxyapatite", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 113, (2020), 110962. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110962>
21. Umit, E., Dogan, M., Aysegul, U., Serdar-Baglar, M., Mustafa, B., Turk, M., Nezir, S., "Hydroxyapatite-based nanoparticles as a coating material for the dentine surface: An antibacterial and toxicological effect", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 1 (2020), 270-280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.260>
22. Singha, B., Bar, N., Das, S. K., "The use of artificial neural network (ANN) for modeling of Pb (II) adsorption in batch process", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 211, No. 2, (2015), 228-232. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.002>
23. Dean-Mo, L., Troczynski T., Tseng, J. W., "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: Process development", *Bioaterials*, Vol. 22, No. 13, (2001), 1721-1730. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00332-X)
24. Wen, H. B., Van den Brink, J., De Wijn, J. R., Cui, F. Z., De Groot, K., "Crystal growth of calcium phosphate on chemically treated titanium", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 186, No. 4, (1998), 616-623. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(97\)00824-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(97)00824-5)
25. Marlina, A., Fitriani, E., Ramadhan, F., Suhandono, S., Yuliani, K., Windarti, T., "Synthesis and characterization of hydroxyapatite from fish bone waste", *Proceedings of AIP Conference*, AIP Publishing LLC, Vol. 1699, No. 1, (2015), 040006. <https://doi.org/10.1063/1.4938321>
26. Ng, C. K., Ng, Z. L., Ramesh, S., Tan, C. Y., Ting, C. H., Chuah, Y. D., Sutharsini, U., "Synthesis and properties of bio-waste-based hydroxyapatite via hydrothermal process", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Vol. 51, No. 6, (2020), 706-712. <https://doi.org/10.1002/mawe.202000010>
27. Nguyen Kim, N., Nguyen Thi, T. C., Pham Hung, V., "Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles mimicking biological apatite from eggshells for bone-tissue engineering", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 172, (2018), 769-778. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.039>
28. Hudson, A. B., Silva, N. F., Lisboa, M. H., Costa, F. M. C., "Modeling and optimization of combustion synthesis for hydroxyapatite production", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, (2020), 11638-11646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.194>
29. Ratna Sunila, B., Agannathamb, M. J., "Producing hydroxyapatite from fish bones by heat treatment", *Materials Letters*, Vol. 185, (2016), 411-414. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.039>
30. Rayat Roknabadi, F., Monshi, A., Mirjalili, F., "Investigating the effect of adding natural nano crystalline hydroxyapatite on microstructure and mechanical properties of sorel cement", *Advanced Processes In Materials Engineering*, Vol. 9, No. 1, (2015), 107-117. http://ma.iaumajlesi.ac.ir/article_511096.html
31. Chehkandi, B., Chehkandi, M., "Improving the purity of hydroxyapatite nanopowders synthesized using sol-gel process", *Nanomaterials*, Vol. 3, No. 7, (2011) 16-22. (In Farsi).
32. Younesi M., Javidi, M., Fooladfar, H. R., "Production of biocompatible ceramic hydroxyapatite from bone ash and investigation of the effect of production process temperature on fuzzy purity and its chemical composition", *New Processes in Materials Engineering*, Vol. 2, No. 7, (2008), 68-63. (In Farsi)
2. Jones, F. H., "Teeth and bones: Application of surface science to dental materials and related biomaterials", *Surface Science Reports*, Vol. 42, No. 3-5, (2001), 75-205. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00011-X)
3. Couteney-Harris, R. G., Kayser, M. V., Downes, S., "Comparison of the early production of extracellular matrix on dense hydroxyapatite and hydroxyapatite-coated titanium in cell and organ culture", *Journal of Biomaterials*, Vol. 16, No. 6, (1995), 489-495. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)98823-W](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)98823-W)
4. Junqueira, L. C., Carneiro, J., *Basic Histology, Text & Atlas*, Foltin, J., Lebowitz, H., Boyle, P. J. (Eds.), 10th Ed., McGraw-Hill Companies, (2003), 144. <https://www.amazon.com/Basic-Histology-Text-Atlas-10th/dp/0071378294>
5. Mohd Pu'ad, N. A. S., Abdul Haq, R. H., Mohd Noh, H., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., Lee, T. C., "Nano-size hydroxyapatite extracted from tilapia scale using alkaline heat treatment method", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 29, No. 1, (2020), 218-222. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.537>
6. Singh, G., Singh Jolly, S., Pal Singh, R., "Cerium substituted hydroxyapatite mesoporous nanorods: Synthesis and characterization for drug delivery applications", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 28, No. 3, (2020), 1460-1466. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.821>
7. Khalid, H., Chaudhry, A. A., "Basics of hydroxyapatite—structure, synthesis, properties, and clinical applications", In *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, (2020), 85-115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102834-6.00004-5>
8. Mozaffari, M., Johari, N., Fathi, M. H., "Poly (ε-caprolactone)/hydroxyapatite scaffold: Evaluation of the effect of the amount of hydroxyapatite particles, compare of the effect of nanoscale and microscale particles and the effect of them on mechanical and biodegradable properties of bone tissue engineering scaffold", *Journal of New Materials*, Vol. 5, No. 4 (20), (2015), 129-139. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?ID=510431>
9. Sakka, S., Bouaziz, J., Ben Ayed, F., "Mechanical Properties of Biomaterials Based on Calcium Phosphates and Bioinert Oxides for Applications in Biomedicine", In *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, IntechOpen Book Series, (2013), 23-50. <https://doi.org/10.5772/53088>
10. Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., Menezes, R. R., "A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine", *Cerâmica*, Vol. 65, No. 374, (2019), 282-302. <http://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>
11. Basiri, H., Mehrizi, A. A., Bakhshi, F., "Synthesis and characterization of magnesium hydroxyapatite nanopowders for enamel remineralization of initial caries lesions", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, No. 4, (2017), 1-10. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2018.70376>
12. Mohd Pu'ad, N. A. S., Abdul-Haq, R. H., Mohd Noh, H., Abdullah, H. Z., Idris, M. I., Lee, T. C., "Synthesis method of hydroxyapatite: A review", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 29, No. 1, (2020), 233-239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>
13. Vahdat, A., Ghasemi, B., Yousefpour, M., "Mechanical properties of the hydroxyapatite and magnetic nanocomposite of hydroxyapatite adsorbents", *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 33, (2020), 90-94. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.05.007>
14. Diganta, G., Shanmugamani, A. G., Rao, S. V. S., Kumar, T., Sinha, P. K., "Studies on removal of cobalt from an alkaline waste using synthetic calcium hydroxyapatite", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 298, No. 1, (2013), 337-344. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-2378-6>
15. Selvam, S., Vasantharaj, S., LewisOscar, F., Selvaraj, R., Brindhadevi, K., Pugazhendhi, A., "Natural organic and inorganic-hydroxyapatite biopolymer composite for biomedical applications", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 147 (2020), 105858. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105858>
16. Hench, L. L., "Bioceramics: From concept to clinic", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 74, (1991), 1487-1510. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105858>