



نقش جایگزینی منیزیم در بهبود رفتار مکانیکی هیدروکسی آپاتیت نانوساختار زیست تقلید

ساجده محمدی عارف^{۱*}، شادی فرید حسن زاد^۱، مهناز سیاه سهلان^۱ و معصومه خاتمیان^۳

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۲. پژوهشکده فیزیک کاربردی و ستاره شناسی، دانشگاه تبریز، تبریز

۳. دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

پودرهای نانو بلوری هیدروکسی آپاتیت خالص و آلاینده شده با منیزیم با روش ساده سل-ژل سنتز شدند. به این منظور، با استفاده از واکنش شیمیایی پیش ماده‌های مربوط به کلسیم، منیزیم و فسفر، ژل اولیه بدست آمد و پس از گذشت ۴۸ ساعت در دمای اتاق، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی رطوبت زدایی شد. در نهایت، جهت خارج شدن مواد آلی و فرار، این محصول به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. به این صورت شش نمونه با درصدهای مولی ۰، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ از منیزیم تهیه شد. به منظور بررسی تاثیر مقدار منیزیم در خواص پودر نانو بلوری هیدروکسی آپاتیت، از نمونه‌ها طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شد و نیز آزمایش مقاومت فشاری به عمل آمد. نتایج حاصل، سنتز موفق هیدروکسی آپاتیت نانوساختار را تایید کرد و نشان داد که با افزایش مقدار منیزیم اندازه بلورکها کاهش می‌یابد. همچنین، هیدروکسی آپاتیت خالص دارای ریز ساختار میله ای و صفحه‌ای است که در هیدروکسی آپاتیت جایگزین شده با ۴ درصد منیزیم فقط ساختار میله ای و در هیدروکسی آپاتیت جایگزین شده با ۱۰ درصد منیزیم فقط ساختار صفحه‌ای قابل رویت است. در نهایت، نمونه جایگزین شده با ۴ درصد منیزیم بیشترین مقدار مقاومت فشاری را نشان داد و نمونه جایگزین شده با ۱۰ درصد منیزیم در رده دوم قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، منیزیم، پودر نانو بلوری، نانوساختار، سل-ژل.

mohammadiaref@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

رویاهای و تخیل انسان، اغلب موجب ظهور علم و فناوری جدید می‌شود؛ در آغاز قرن بیست و یکم، مطالعه روی فناوری نانو از یک چنین رویاهایی شکل گرفت. نانوتکنولوژی به عنوان مطالعه و بررسی ماده در ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شود که در آن پدیده‌های منحصر به فرد، امکان کاربردهای جدید را فراهم می‌کنند [۱].

از سوی دیگر، در عصر جدید علم بیومواد^۱ با بکارگیری فناوری نانو، به بررسی امکان کاربرد مواد مصنوعی و غیر بیولوژیکی جهت ترمیم و جایگزینی در بخشی از بدن که عملکرد خود را بر اثر آسیب یا بیماری از دست داده است، می‌پردازد [۲].

سنتز هیدروکسی آپاتیت از ترکیبات کلسیم و فسفات به عنوان ماده اولیه با تنظیم نسبت کلسیم به فسفر استفاده می‌شود [۱۱].

با وجود هم‌مزیای هیدروکسی آپاتیت، برخی ویژگی‌های آن مانند شکنندگی بالا و پاسخ محدود بافت میزبان، استفاده از آن را در کاربردهای زیست پزشکی محدود می‌کند [۱۲ و ۱۳]. ادغام یون‌های کمیاب در شبکه بلوری یا روی سطح که منجر به غیر استوکیومتری شدن آپاتیت‌های زیستی می‌شود، می‌تواند عملکرد آن‌ها را بهبود بخشد. همچنین، وجود یون‌های جایگزین مانند استرانسیم، منیزیم و روی در بافت‌های سخت میزبان، تأثیر مثبتی بر زیست‌فعالی آن‌ها دارد [۱۴ و ۱۵]. از بین مواد مختلف برای جایگزینی در بافت‌های سخت میزبان، منیزیم به طور گسترده مورد مطالعه قرار می‌گیرد. منیزیم یکی از مهم‌ترین یون‌های دو ظرفیتی برای حفظ سلامت استخوان و چهارمین کاتیون فراوان در بدن انسان است [۱۶ و ۱۷]؛ وجود آن باعث مهار بلورینگی، کاهش اندازه بلور، کاهش تکثیر و فعالیت سلول‌های استئوبلاست^۶ مانند می‌شود. کمبود منیزیم بر تمام مراحل متابولیسم اسکلتی تأثیر می‌گذارد و باعث توقف رشد استخوان، کاهش فعالیت‌های استئوبلاستیک^۷ و استئوکلاستیک و شکنندگی استخوان می‌گردد [۱۸ و ۱۹ و ۲۰].

هدف این پژوهش، سنتز نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و بهبود خواص مکانیکی این پودر نانو بلوری زیست‌تقلید^۸ با جایگزینی منیزیم به عنوان بخشی از ساختار آن به صورت $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ می‌باشد که مقادیر x به صورت ۰، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ انتخاب گردیده است. این سنتز به روش سل-ژل انجام شده و اثر افزودن و تغییر مقدار منیزیم در بهینه‌سازی خواص این نانو پودر بلوری با انجام آزمایش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمایش استحکام مکانیکی، بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

در این کار تجربی، از مواد اولیه شامل کلسیم نیترات چهار آبه ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck) با

این علم یکی از بخش‌های مهم مهندسی بافت است که برای هدایت سلول‌ها به بافت‌های عملکردی از طریق مهاجرت سلولی، چسبندگی و تمایز، ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را ترکیب می‌کند. در این راستا، بیومواد ساخته شده باید زیست سازگار^۲ باشند تا بدن میزبان آن‌ها را دفع نکند و نیز امکان بازسازی بافت عملکردی در کنار سلول‌های بدن را فراهم کنند [۳].

علاوه بر این، داشتن استحکام مکانیکی متناسب با محل بافت موردنظر، از شرایط اساسی بیوموادها محسوب می‌شود.

سرامیک‌ها، فلزات، پلیمرها و کامپوزیت‌ها می‌توانند از انواع بیوموادها باشند. امروزه، بیوسرامیک‌ها در انواع شکل‌ها با فازهای مختلف تولید می‌شوند و عملکرد موفقی در ترمیم بدن دارند [۴]. در این میان، خانواده کلسیم فسفات‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛ فسفات کلسیم^۳ کاربرد گسترده‌ای در شاخه‌های ارتوپدی، دندانپزشکی و سازوکارهای دارورسانی دارد [۵ و ۶ و ۷]. با توجه به قابلیت زنده ماندن کلسیم فسفات‌ها در حین استفاده به عنوان پروتز یا ماده‌ی پرکردنی دندان، مطالعه روی این ماده به طور گسترده در سراسر جهان مورد توجه است [۸].

هیدروکسی آپاتیت (HAP) یکی از فازهای مهم کلسیم فسفات‌ها است. این ماده، هم از نظر شیمیایی و هم از نظر بلورشناسی بسیار شبیه به اجزای معدنی بافت‌های سخت بدن انسان است [۹] و از مهم‌ترین گونه‌های طبیعی کلسیم آپاتیت می‌باشد که در قسمت‌های معدنی استخوان و دندان و حتی در بافت مرجان‌های دریایی هم وجود دارد. زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی^۹ بالا، ترکیبی مشابه با ترکیب استخوان و امکان رشد بافت به درون تخلخل‌ها، از دیگر ویژگی‌های جالب این ماده است [۳]. در واقع، زیست‌فعال بودن میزان توانایی ماده را جهت اتصال به بافت زنده، نشان می‌دهد. با توجه به داشتن خواص ویژه‌ی شبیه به استخوان طبیعی، مطالعه روی این ماده جهت جایگزینی در بافت‌های سخت بدن مورد توجه بسیاری است [۱۰]. آپاتیت‌های بیولوژیکی با ابعاد نانومتری، قابلیت انحلال بیشتر، زیست‌سازگاری بهتر و خواص مکانیکی بالاتری در محیط بدن انسان نشان می‌دهد. برای

⁶ Osteoblast

⁷ Osteoblastic

⁸ Biomimetic

² Biocompatibility

³ Calcium phosphate (CaP)

⁴ Hydroxyapatite $[\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$

⁵ Bioactivity

برحسب نسبت مولی استفاده می‌شود که بهترین مقدار این نسبت برابر با ۱/۶۷ است. به منظور مطالعه فاز نهایی و بررسی تشکیل هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار، پودرهای سنتز شده مورد تحلیل پراش پرتو ایکس - با استفاده از دستگاه (XRD, D500-Germany-Siemens) - در محدوده $(2\theta = 20^\circ-70^\circ)$ قرار گرفتند. تحلیل پیوندهای نانو ذرات سنتز شده به وسیله طیف مادون قرمز در دمای محیط و در گستره‌ی بسامدی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه (FT-IR, TENSOR27-Germany) صورت گرفت. همچنین، ریخت‌شناسی نمونه‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (FEG-SEM, MIRA3-Check) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت، استحکام فشاری با استفاده از دستگاه آزمایش یونیورسال (Hounsfield, H5KS) و در دمای محیط، مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است که برای انجام آزمایش استحکام فشاری، نمونه باید در ابعاد استاندارد باشد. برای این کار، پودر سنتز شده تحت پرس فشاری با فشار ۹۰۰ MPa قرار گرفت تا به صورت استوانه‌ای شکل با قطر ۴ mm و ارتفاع ۸ mm درآید. مقاومت فشاری نمونه‌های حاصل توسط دستگاه آزمایش یونیورسال با سرعت ۰/۵ میلی‌متر در دقیقه، به دست آمد.

جدول ۱: مقادیر مورد استفاده از مواد اولیه برحسب نسبت مولی در ۵ میلی لیتر محلول.

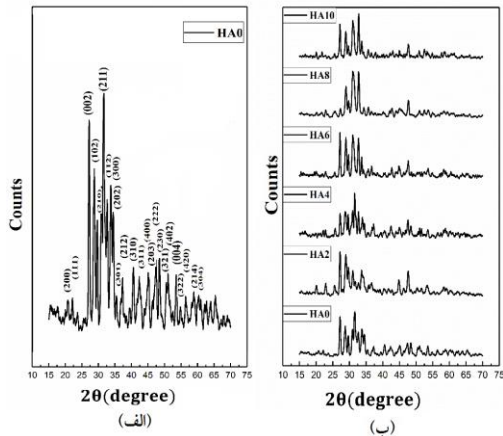
نمونه ها	نیترات کلسیم	نیترات منیزیم	پنتاکسید دی فسفر (mole %)	نسبت مولی (Ca+Mg)/P
	تتراهدرات (mole %)	هگزا هیدرات (mole %)		
HA0	۱/۳۳	۰/۰	۰/۸	۱/۶۷
HA2	۱/۳۰	۰/۰۲۶	۰/۸	۱/۶۷
HA4	۱/۲۸	۰/۰۵۳	۰/۸	۱/۶۷
HA6	۱/۲۵	۰/۰۸۰	۰/۸	۱/۶۷
HA8	۱/۲۳	۰/۱۰۶	۰/۸	۱/۶۷
HA1	۱/۲۰	۰/۱۳۳	۰/۸	۱/۶۷
0				

خلوص ۹۹ درصد، منیزیم نیترات شش آب $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Merck})$ با خلوص ۹۹ درصد و پنتا اکسید دی فسفر (P_2O_5) با خلوص ۹۹ درصد استفاده شد که به ترتیب به عنوان پیش سازهای شیمیایی شروع کننده برای کلسیم، منیزیم و فسفر هستند. شایان ذکر است که همه محلول ها با استفاده از حلال اتانول خالص $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{Merck})$ با خلوص ۹۹/۹ درصد تهیه شدند.

برای سنتز نانوذرات HAP جایگزین شده با یون‌های منیزیم از روش سل-ژل استفاده شد. به این منظور، نیترات کلسیم متبلور و منیزیم نیترات شش آب بر اساس نسبت‌های مولی ارائه شده در جدول-۱، با هم در یک بالن ۵ میلی لیتری در اتانول خالص حل گردیدند تا محلول شماره یک حاصل شود. لازم به ذکر است که برای تهیه شش نمونه با مقادیر مندرج در جدول ۱، شش محلول شماره یک مجزا با درصدهای مولی ۰، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ از منیزیم، تهیه شده است. همچنین، ۰/۵۶۲ گرم پنتا اکسید دی فسفر در یک بالن ۵ میلی لیتری در اتانول خالص حل گردید تا محلول شماره دو با غلظت ۰/۸ مولار حاصل شود. محلول‌های شماره یک و دو، جداگانه، به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شده و به مدت یک ساعت در دستگاه اولتراسونیک جهت همگن سازی قرار گرفتند. سپس، محلول شماره دو به محلول شماره یک که روی همزن مغناطیسی در حال به هم خوردن بود، به صورت قطره‌ای و بسیار آرام اضافه شد. واکنش در دمای محیط به مدت یک ساعت تحت هم زدن مداوم انجام شد. نهایتاً، محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. در مرحله‌ی پیرسازی، پس از گذشت ۴۸ ساعت در دمای اتاق، شش محلول آماده شده به ژل‌های سفید نیمه شفاف تبدیل شدند. سپس، ژل نیمه شفاف حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی رطوبت زدایی شد تا خشک شود؛ محصول این مرحله ماده-ای پفک مانند به رنگ سفید است. در نهایت، جهت خارج شدن مواد آلی و فرار، این محصول به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد؛ محصول نهایی بصورت پودری خاکستری رنگ است. شایان ذکر است که جهت تاکید بر جایگزینی یون‌های منیزیم در محل کلسیم در شبکه هیدروکسی آپاتیت، از ترکیب اسمی (Ca+Mg)/P

۱- تجزیه و تحلیل نتایج

جهت بررسی تشکیل کامل هیدروکسی آپاتیت، ابتدا طیف XRD هیدروکسی آپاتیت خالص (نمونه



شکل ۱: الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت خالص، ب) الگوی پراش پرتو ایکس هیدروکسی آپاتیت خالص و جایگزین شده با ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ درصد منیزیم

بر اساس رابطه شرر، با استفاده از پهنای قله‌های مشخص شده توسط الگوهای پراش پرتو ایکس می‌توان متوسط اندازه بلورکها برای نمونه‌های سنتز شده را محاسبه کرد. رابطه‌ی شرر به صورت $D = k\lambda / \beta_{2\theta} \cos(\theta_B)$ استفاده شده است که در آن k ثابت شرر با مقدار تقریبی یک، λ طول موج پرتو ایکس برای تابش $\text{CuK}\alpha$ و برابر $1/0.4$ آنگستروم و β عرض قله در نصف شدت بیشینه است. متوسط اندازه‌ی بلورکها در جدول ۲ آمده است. مشخص است که با افزایش مقدار منیزیم، متوسط اندازه بلورکها کاهش می‌یابد که باتوجه به شعاع کم یون منیزیم نسبت به یون کلسیم، این نتیجه مورد انتظار بود. همچنین، می‌توان با در نظر گرفتن روش ویلیامسون-هال، اندازه بلورکهای مواد بلوری را محاسبه کرد. در این روش با رسم نمودار $(\beta \cos\theta - 4 \sin\theta)$ و محاسبه‌ی عرض از مبداء خط برازش شده، اندازه بلورکها بدست می‌آید. دگر بار، نتایج حاصل جدول ۲ مؤید کوچکتر شدن اندازه بلورکها با افزایش مقدار منیزیم است و با نتایج حاصل از رابطه‌ی شرر همخوانی خوبی دارد. از طرفی، در حالت کلی اندازه بلورکها از روش ویلیامسون-هال اعداد کوچکتری بدست می‌آید. تاکید بر این نکته ضروری است که در روش ویلیامسون-هال عرض قله‌های پراش پرتو ایکس تابعی از اندازه بلورکها و کرنش شبکه است؛ در حالی که در روش شرر فقط اندازه بلورکها مد نظر قرار می‌گیرد.

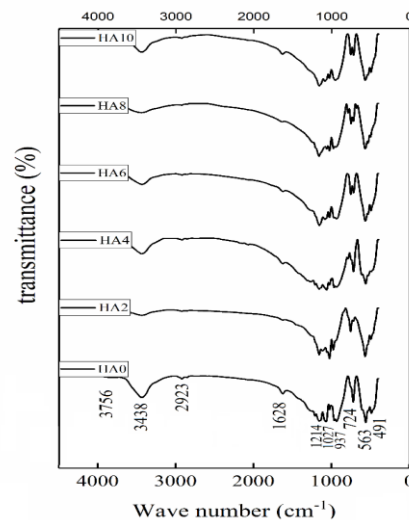
مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت (شکل ۱- الف). در این طیف، تقریباً تمام قله‌های مشخصه نانو پودر هیدروکسی آپاتیت دیده می‌شود که با گزارش‌های موجود در منابع قبلی همخوانی دارد [۲۱]. این امر نشان می‌دهد که سنتز ماده‌ی مورد نظر با موفقیت صورت گرفته است. قله‌ها نشان دهنده ادغام ناقص یون‌های کلسیم در ساختار ماده است که مربوط به واکنش ناقص بین P_2O_5 و $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ می‌باشد. همچنین، قله‌های با شاخص‌های (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که مربوط به $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ هستند در این طیف به وضوح نمایان است و تشکیل هیدروکسی آپاتیت خالص تأیید می‌شود. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، قله با شدت بیشینه مربوط به صفحه (۲۱۱) در زاویه $2\theta = 31.62^\circ$ نمایان شده است و ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت حاصل منطبق بر ساختار بلوری هگزاگونال است.

در شکل ۱- ب، داده‌های پراش پرتو ایکس پودرهای هیدروکسی آپاتیت که در آن یون منیزیم جایگزین یون کلسیم شده است، نشان داده شده و این الگوها با الگوی هیدروکسی آپاتیت خالص مقایسه شده است. الگوهای XRD ژل‌های خشک شده پس از آهکی شدن، نشان می‌دهد که تمام پودرها از فاز آپاتیت خالص، بدون فاز ثانویه تشکیل شده است. همچنین، قله‌های تیز تأیید می‌کنند که نمونه‌ها به خوبی متبلور شده‌اند. اکثر قله‌های پراش HAP در محدوده مشخصی قرار دارند و تغییر جزئی در موقعیت قله‌ها برای HA2، HA4 و HA6 در مقایسه با HA0 نشان می‌دهد که یون‌های منیزیم وارد شبکه بلوری شده و در هیدروکسی آپاتیت مکان‌های Ca^{2+} را اشغال کرده‌اند. می‌توان گفت که جایگزینی Ca^{2+} با Mg^{2+} در شبکه HAP منجر به انقباض و کوچک شدن اندازه‌ی بلورکها و ایجاد قله‌های وسیع شده است. از سوی دیگر، در الگوهای مربوط به HA8 و HA10 کاهش تعداد قله‌های اصلی قابل رویت است. این اثر را می‌توان با کاهش اندازه ذرات و افزایش اختلال شبکه مرتبط با افزایش جایگزینی منیزیم در شبکه آپاتیت توضیح داد که به طور گسترده در مقالات گزارش شده است [۲۲ و ۲۳].

دلیل جایگزینی HPO_4^{2-} توضیح داد و این اثر که معمولاً با افزایش محتوای منیزیم افزایش می‌یابد. خواص مکانیکی مناسب، یکی از اساسی‌ترین ویژگی‌های نانو ذرات جهت بازسازی استخوان می‌باشد. می‌توان گفت هرچقدر خواص مکانیکی نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت خالص و جایگزین شده با منیزیم بیشتر و به خواص مکانیکی استخوان طبیعی نزدیکتر باشد، نمونه‌ی مناسب‌تری سنتر شده است. مقاومت فشاری نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت خالص و جایگزین شده با منیزیم با ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد مولی در جدول ۲ آمده است. با توجه به این نتایج می‌توان دریافت که جایگزینی منیزیم در هیدروکسی آپاتیت، در اکثر نمونه‌ها باعث بهبود خواص مکانیکی و سبب افزایش مقاومت فشاری آن‌ها می‌شود. با توجه به مقدار مقاومت فشاری استخوان اسفنجی که در بازه ۱۰-۷ MPa قرار می‌گیرد، می‌توان گفت که نمونه‌های سنتر شده به-عنوان نامزد مناسبی برای جایگزین بافت استخوان-های اسفنجی قابلیت استفاده دارند. همچنین با توجه به جدول دو مشاهده می‌شود که نمونه‌های HA4 و HA10 دارای بیشترین مقدار مقاومت فشاری هستند. با توجه به نتایج آزمایش مقاومت فشاری می‌توان گفت که ریزساختار نمونه‌ها مستقیماً بر قدرت تحمل بار در هیدروکسی آپاتیت تأثیر دارد. این گفته با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها مورد تایید قرار می‌گیرد.

جدول ۲: مقادیر متوسط اندازه بلورک‌ها و مقاومت فشاری نمونه‌ها

نمونه‌ها	مقاومت فشاری	
	متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (nm)	متوسط اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (nm)
HA0	۳۰/۱۹	۳۵/۲
HA2	۲۹/۰۵	۳۵/۵
HA4	۲۷/۵	۳۴/۲
HA6	۲۶/۱۰	۲۳/۶۱
HA8	۲۴/۸۳	۲۲/۲۲



شکل ۲: طیف FTIR هیدروکسی آپاتیت خالص و جایگزین شده با ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد منیزیم که در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد آهکی شدند.

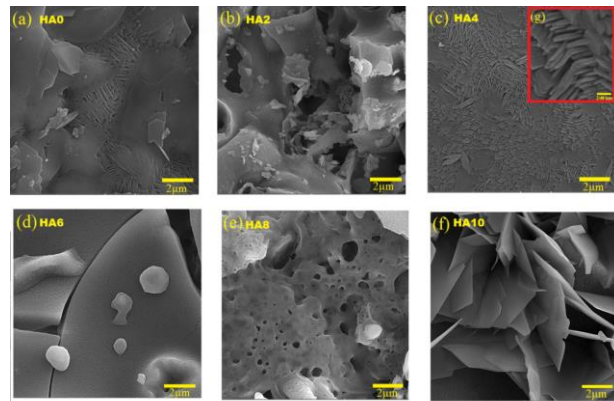
شکل ۲ نشان دهنده طیف FTIR ژل‌های خشک شده است. این طیف‌ها، حالت‌های ارتعاشی مربوط به گروه OH و PO_4^{3-} را نشان می‌دهند که مشخصه HAP است. در این طیف‌ها، پیوندهای مربوط به cm^{-1} ۵۶۳ و cm^{-1} ۱۰۲۷ به گروه فسفات (PO_4^{3-}) نسبت داده می‌شوند؛ قله cm^{-1} ۵۶۳ حرکات خمشی و قله cm^{-1} ۱۰۲۷ حرکات کششی گروه فسفات را شامل می‌شود. همچنین یک قله وسیع بین cm^{-1} ۳۷۵۶ و cm^{-1} ۲۹۲۳ و یک نوار پهن دیگر در cm^{-1} ۱۶۲۸ با ارتعاشات کششی OH مطابقت دارد و در ارتعاشات خمشی صفحه آب جذب می‌شود. قله‌های ظاهر شده در منطقه cm^{-1} ۹۰۰ تا cm^{-1} ۱۵۲۰ به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C-O) نسبت داده می‌شود [۲۴]. همچنین، مدهای ارتعاشی در محدوده طول موجی cm^{-1} ۶۷۷-۴۸۷ به پیوند Mg-O نسبت داده می‌شوند [۲۵]. نهایتاً قله جذب مشخصه نیترات بلوری نیز در cm^{-1} ۷۲۴ قابل مشاهده است. می‌توان گفت طیف‌های FTIR نمونه‌ها شدت قله کاملاً مشخصی را نشان می‌دهند که مؤید تشکیل ساختار هیدروکسی آپاتیت و حاوی ارتعاشات تیز O-H و P-O است؛ این نتیجه با ظهور قله‌ی cm^{-1} ۳۴۳۸ به دلیل وجود OH^- در فاز HAP تأیید می‌شود. از سوی دیگر، پیوندهای PO_4^{3-} با افزایش محتوای منیزیم نسبت به نمونه HAP خالص افزایش یافته است که می‌توان آن را با افزایش اختلال شبکه به

متخلخل، بی‌شکل و ناهمگن دارند. نهایتاً، نمونه‌ی HA10 مانند HA4 ساختار یکنواخت‌تری دارد، با این تفاوت که در HA10 ساختار صفحه‌ای کاملاً قابل رویت بوده ولی ساختار میله‌ای در آن از بین رفته است. بطور کلی، با توجه به تصاویر می‌توان دریافت که هیدروکسی آپاتیت خالص دارای شکل میله‌ای و صفحه‌ای می‌باشد. با جایگزینی منیزیم تا ۴ درصد مول ساختار میله‌ای تقویت شده و بعد از ۴ درصد ساختار بهم خورده سپس ساختار صفحه‌ای تقویت می‌شود، که در جایگزینی منیزیم ۱۰ درصد مول کاملاً ساختار صفحه‌ای قابل مشاهده است. شایان ذکر است بهترین نتیجه از نظر یکنواختی ساختار، در هیدروکسی آپاتیت جایگزین شده با منیزیم ۴ و ۱۰ درصد بدست آمده است. نمونه‌ی HA4 دارای شکل یکنواخت میله‌ای و نمونه‌ی HA10 صفحه‌ای می‌باشد. به دلیل یکنواخت بودن اندازه ذرات و همچنین همسان بودن شکل نانوذرات مقادیر مقاومت فشاری این دو نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر است. از طرفی اندازه کلوخه‌ها و حفره‌های نمونه بر مقاومت فشاری تأثیر گذار هستند، به همین دلیل در HA10 وجود فضای خالی زیاد بین کلوخه‌ها، در کنار یکنواختی و صفحه‌ای بودن تأثیر مستقیمی بر افزایش استحکام نمونه‌ها دارد. نمونه‌ی HA8 کمترین مقاومت فشاری را از خود نشان می‌دهد که این می‌تواند به دلیل ساختار ناهمگن رویت شده در تصاویر SEM باشد.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، پودرهای هیدروکسی آپاتیت خالص و هیدروکسی آپاتیت جایگزین شده با غلظت‌های مختلف منیزیم (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ درصد مولی) به روش سل-ژل با موفقیت سنتز شد. نشان داده شد که جایگزینی مقادیر کمی منیزیم، در ساختار شبکه هیدروکسی آپاتیت و نوع ریز ساختار آن تأثیر می‌گذارد. بطور کلی جایگزینی منیزیم در هیدروکسی آپاتیت سبب کاهش اندازه بلورک‌ها می‌شود. از آنجا که شعاع بونی منیزیم نسبت به یون کلسیم کوچکتر است، جایگزین کردن کلسیم با یون‌های کوچک منیزیم سبب انقباض پارامترهای شبکه هیدروکسی آپاتیت می‌شود. این نتیجه با تخمین اندازه بلورک‌ها توسط رابطه شرر و نیز رابطه ی ویلیامسون-هال سازگاری کامل دارد. نتایج حاصل از طیف FTIR ژل‌های خشک شده، وجود پیوندهای مربوط به

HA10	۲۲/۶	۲۴/۸۳	۱۱/۵۳
------	------	-------	-------



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پودرهای هیدروکسی آپاتیت خالص و جایگزین شده با ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد منیزیم.

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از راه‌های شناسایی ساختار و ریخت شناسی نمونه مانند اندازه، شکل و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم می‌باشد. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های HAP خالص و جایگزین شده با مقادیر مختلف منیزیم در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که اندازه و شکل ذرات HAP به میزان زیادی تحت تأثیر افزودن منیزیم قرار گرفته است. با توجه به تصاویر می‌توان دریافت که در هیدروکسی آپاتیت خالص، ساختار به صورت ترکیبی از شکل میله‌ای و صفحه‌ای می‌باشد. بررسی ریزساختار نمونه‌های حاوی منیزیم در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص، نتایج جالبی را ارائه می‌دهد. در ساختار نمونه‌ی HA2 حالت‌های میله‌ای از بین رفته اما ورقه‌ها بصورت ناهمگن باقی مانده است و پاره شدگی‌هایی در آن قابل رویت می‌باشد. از سوی دیگر، HA4 ساختار یکنواخت‌تری دارد؛ حالت‌های میله‌ای کاملاً در آن قابل رویت بوده ولی ساختار ورقه‌ای تقریباً از بین رفته است. از آنجا که طبق نتایج مربوط به بررسی خواص مکانیکی این نمونه استحکام فشاری بیشتری را از خود نشان می‌دهد، می‌توان گفت که ساختار میله‌ای باعث افزایش استحکام نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت می‌شود. در HA6 و HA8 ساختار ورقه‌ای و ساختار میله‌ای قابل مشاهده نیستند، بلکه می‌توان گفت این نمونه‌ها ساختاری



- [7] C. Yao, T.J. Webster, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **91**,587, (2009).
- [8] H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **31**, 15,(1981).
- [9] S.C. Cox, P. Jamshidi, L.M. Grover, K.K. Mallick, *Mater. Sci. Eng.* **C35**, 106, (2014).
- [10] W. Weng, G. Shen, G. Han, *J. Mater, Sci. Lett*, **19**, 2187, (2000).
- [11] J. Gómez-Morales, M. Iafisco, J. M. Delgado-López, S. Sarda, C. Drouet, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater*, **59** 1-46, (2013).
- [12] Y.M. Kong, C.J. Bae, S.H. Lee, H.W. Kim, H.E. Kim, *Biomaterials* **26**, 509, (2005).
- [13] N. Saha, K. Keskinbora, E. Suvaci, B. Basu, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **95** 430, (2010).
- [14] P.N. Kumta, C. Sfeir, D.H. Lee, D. Olton, D. Choi, *Acta Biomater.* **1**, 65, (2005).
- [15] E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, *Acta Biomater.* (2010).
- [16] Z. P. Sun, B. Ercan, Z. Evis, and T. J. Webster, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **94** 806–815 ,(2010).
- [17] R. Z. Le Geros, *Monographs in Oral Science* **15**, ed., K. H. Myers. AG Publishers, Basel, 82–107, (1991).
- [18] R. K. Rude and H. E. Gruber, *J. Nutr. Biochem.*, **15**, 710–716 ,(2004).
- [19] S. R. Kim, et al., *Biomaterials*, **24**, 1389–1398 (2003).
- [20] A. Yasukawa, S. Ouchi, K. Kandori, and T. Isshikawa, *J. Mater. Chem*, (1996).
- [21] S. Ziani, S. Meski, H. Khireddine: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1–9 ,(2013).

ساختار اصلی هیدروکسی آپاتیت را نشان داد و سنتز موفق این ماده را تایید کرد. نتایج حاصل از آزمایش مقاومت فشاری که به منظور بررسی روند بهبود خواص مکانیکی نمونه‌ها انجام شد، نشان داد که نمونه‌های با ۴ و ۱۰ درصد مولی از منیزیم با ساختاریکنواخت، بهترین عملکرد را در ارائه خواص مکانیکی بالا دارند. همچنین، با توجه به تصاویر SEM می‌توان دریافت که شکل ریز ساختار ذرات هیدروکسی آپاتیت متناسب با مقدار منیزیم اضافه شده تغییر می‌کند. با جایگزینی منیزیم تا ۴ درصد مولی ساختار میله‌ای تقویت شده و بعد از آن ساختار صفحه‌ای تقویت می‌شود. در جایگزینی منیزیم با مقدار ۱۰ درصد مولی، ساختار صفحه‌ای کاملاً قابل مشاهده است. همچنین، ریخت شناسی میله‌ای دارای بیشترین مقاومت فشاری بوده و ریخت شناسی صفحه‌ای در رده‌ی بعد از آن قرار می‌گیرد. در نهایت می‌توان گفت که نمونه‌های HA4 و HA10 به ترتیب، بهترین نامزدها برای جایگزینی به‌جای استخوان اسفنجی در بدن انسان می‌باشند.

۵. منابع

- [1] National Nanotechnology Initiative (NNI). National Science and Technology Council. Committee on Technology, Subcommittee on Nanoscale Science, National Technology Initiative Strategic Plan, www.nano.gov (2011).
- [2] J. Park, “Biomaterials Science and Engineering”, Plenum press, 19, (1984).
- [3] Z. Evis, T. J. Webster, F. C. Shahin, *Ceram. Int*, **37**, 971-97, (2011).
- [4] G. M. Raghavendra1, K. Varaprasad, T. Jayaramudu1, *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*, **35**, 21-44, (2015).
- [5] C.A. Garrido, S.E. Lobo, F.M. Turíbio, R.Z. LeGeros, *Int. J. Biomater*, **12**,972,(2011).
- [6] E.C. Reynolds, *Spec. Care Dentist*. **18**, 8, (1998).



- Khatamian. *Materials Chemistry and Physics* **226** (2019): 169-176.
- [25] Balakrishnan, G., et al. *Results in Physics* **16** (2020): 103013.
- [22] A. Farzadi, F. Bakhshi, M. Solati-Hashjin, M. Asadi-Eydivand, N.A. Abu Osman, *Ceram. Int.* **40** (2014) 6021.
- [23] Kheradmandfard, M., and M. H. Fathi. *Journal of alloys and compounds* **504.1** (2010): 141-145.
- [24] Gezaz, M. Safari, S. Mohammadi Aref, and M.

The role of magnesium substitution in improving the mechanical behavior of biomimicry nanostructured hydroxyapatite



The role of magnesium substitution in improving the mechanical behavior of biomimicry nanostructured hydroxyapatite

Sajdeh Mohammadi Aref^{1,2,*}, Shadi Farid Hassanzad¹, Mahnaz Siah Sahlan¹
Masoumeh Khatamian³

1. Faculty of Physics, Tabriz University, Tabriz

2. Applied Physics and Astronomy Research Institute, Tabriz University, Tabriz

3. Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz

Abstract:

Pure and magnesium-doped nanocrystalline hydroxyapatite powders were synthesized by a simple sol-gel method. For this purpose, the initial gel was obtained using the chemical reaction of precursors related to calcium, magnesium and phosphorus and after 48 hours at room temperature, it was dehydrated in an electric furnace at 120 °C for 24 hours. Finally, to remove organic and volatile substances, this product was placed at 600 °C for 3 hours. In this way, six samples with 0, 2, 4, 6, 8 and 10 mol% magnesium were prepared. In order to investigate the effect of magnesium content on the properties of nanocrystalline hydroxyapatite powder, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) images were taken from the samples and compressive strength tests were also performed. The results confirmed the successful synthesis of nanostructured hydroxyapatite and showed that the crystal size decreases with increasing magnesium content. Also, pure hydroxyapatite has a rod and plate microstructure, in which only the rod structure is visible in hydroxyapatite substituted with 4% magnesium and only the plate structure is visible in hydroxyapatite substituted with 10% magnesium. Finally, the sample substituted with 4% magnesium showed the highest compressive strength and the sample substituted with 10% magnesium ranked second.

Keywords: hydroxyapatite, magnesium, nanocrystalline powder, nanostructure, sol-geltreatment strategies. Ongoing research into optimizing nanoparticle