



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Fabrication of 58S bioactive glass /chitosan/13X zeolite biocomposite using liquid phase method

Nakisa Moghaddam, Nasrin Oroujzadeh*^{ORCID}, Alireza Salehirad^{ORCID}

Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST),
P.O.Box 33535-111, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 07/Mar/2022

Revised: 15/Jan/2023

Accepted: 24/Feb/2023

Keywords:

Biocomposite, Bioactive glass, Chitosan, Zeolite, Liquid phase method

ABSTRACT

In this article, a biocomposite of 58S bioactive glass with 58 wt.%, high molecular weight chitosan with 27 wt.%, and 13X zeolite with 15 wt.% was fabricated using the liquid phase method. Physical characterization of the sample was done using FT-IR, XRD, FE-SEM, and EDX analyses. The results of FT-IR show the existence of bands related to each of the components. Also, the comparison of the FT-IR spectrum and XRD pattern of chitosan with the prepared composite confirms the cross-linking of chitosan. The compressive strength of the prepared sample was determined using the stress-strain diagram. The bioactivity of the biocomposite with a compressive strength of 51.43 MPa was investigated in the simulated body fluid (SBF) at a temperature of 37°C for 3 days. Comparison of XRD pattern and FE-SEM images of biocomposite before and after immersion in SBF solution shows the growth of hydroxyapatite on biocomposite. Also, the EDX spectrum confirms the presence of all biocomposite components.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.25469.2034>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: n_oroujzadeh@irost.ir

How to cite this article: Moghaddam, N., Oroujzadeh, N., & Salehirad, A. (2023). Fabrication of 58S bioactive glass /chitosan/13X zeolite biocomposite using liquid phase method. *Applied Chemistry*, (18)67, 195-210. (in Persian)

ساخت بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال 58S/ کیتوسان / ژئولیت 13X با استفاده از

روش فاز مایع

نکیسا مقدم، نسرین اروج زاده*، علیرضا صالحی راد

پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۲/۱۶ تاریخ تصحیح: ۰۱/۱۰/۲۵ تاریخ پذیرش: ۰۱/۱۲/۰۵

چکیده

در این مقاله بیوکامپوزیتی با استفاده شیشه زیست فعال 58S با ۵۸٪ وزنی، کیتوسان با جرم مولکولی بالا با ۲۷٪ وزنی و ژئولیت 13X با ۱۵٪ وزنی به روش فاز مایع تهیه شد. مشخصه‌یابی فیزیکی نمونه با استفاده از آنالیزهای FT-IR، XRD، FE-SEM و EDX انجام گرفت. نتایج حاصل از FT-IR وجود باندهای مربوط به هر یک از اجزاء را نشان می‌دهد. همچنین مقایسه طیف FT-IR و الگوی XRD مربوط به کیتوسان با کامپوزیت تهیه شده، اتصال عرضی کیتوسان را تایید می‌نماید. مقاومت فشاری نمونه تهیه شده با استفاده از نمودار تنش- کرنش مشخص گردید. زیست فعالی بیوکامپوزیت با مقاومت فشاری ۵۱/۴۳ MPa در محیط مایع شبیه‌سازی شده بدن (SBF)، در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ روز بررسی شد. مقایسه الگوی XRD و تصاویر FE-SEM بیوکامپوزیت قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF نشان دهنده رشد آپاتیت بر روی بیوکامپوزیت است. همچنین طیف EDX حضور تمام اجزاء بیوکامپوزیت را تایید می‌کند.

کلمات کلیدی: بیوکامپوزیت، شیشه زیست فعال، کیتوسان، ژئولیت، روش فاز مایع.

۱- مقدمه

استفاده از مواد سنتزی به عنوان جایگزینی برای اعضای بدن از هزاران سال پیش مورد توجه بوده است. همچنین برای پر کردن دندان سال‌ها از صمغ، چوب پنبه، سرب، طلا و... استفاده می‌شد. استفاده از مس و برنز به عنوان مواد زیستی در گذشته بسیار متداول بوده که مشکلاتی مثل سمیت را به دنبال داشتند [۱]. بنابراین برای دستیابی به موادی با ویژگی‌های مطلوب برای استفاده در مهندسی بافت مطالعات گسترده‌ای انجام شده است [۲]. مطالعات اولیه بر روی برخی از کامپوزیت‌ها نظیر هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات متمرکز بود [۳]. طی روند مطالعات از کلسیم فسفات، رزین بر پایه کامپوزیت، شیشه زیست فعال، سیمان گلس آیونومر و... برای تهیه کامپوزیت استفاده شد [۴]. در این بین شیشه فعال زیستی که نخستین بار توسط هنج ساخته شد، ویژگی‌های زیستی بهتری (از جمله رشد آپاتیت) نسبت به سایر مواد دارد. همچنین شیشه زیست فعال با تشکیل یک لایه از جنس آپاتیت در فصل مشترکشان با بافت زنده می‌تواند به آن متصل شود و به همین دلیل در کاربردهای دندانی و ارتوپدی به عنوان مواد بازسازی استخوان به کار می‌رود [۵،۶]. از مزایای این گروه از شیشه‌ها نسبت به دیگر سرامیک‌های زیست‌فعال و شیشه سرامیک‌ها، امکان کنترل محدوده خواص شیمیایی و سرعت پیوند با بافت است. به همین دلیل می‌توان از

آنها به عنوان پرکننده‌های استخوانی در ارتوپدی و جراحی دندان استفاده کرد [۷]. شیشه‌های زیست فعال با درصد سیلیس کمتر از ۶۰٪ برای پیوند با بافت نرم و سخت مناسب هستند. همچنین وجود مقادیر کم P_2O_5 در ساختار شیشه زیست فعال ۵۸S، به جوانه‌زنی فاز کلسیم فسفات در سطح شیشه کمک می‌کند [۸]. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد استفاده از شیشه زیست فعال در کنار بیوپلیمری مثل کیتوسان خواص مکانیکی بهتری را از خود نشان می‌دهد [۹-۱۱]. خواص منحصر به فرد کیتوسان، مانند عدم سمیت، جذب بالا، زیست تخریب پذیری، سازگاری و قیمت پایین، آن را به ماده‌ای کارآمد و مقرون به صرفه برای کاربردهای پزشکی تبدیل کرده است [۱۲ و ۱۳]. ژئولیت به عنوان یک ترکیب آلومینوسیلیکاتی توانایی افزایش تکثیر سلول‌های استخوانی را دارد. همچنین به دلیل خواص آنتی‌باکتریال و قیمت مناسب در پزشکی و مهندسی بافت کاربرد دارد [۱۴ و ۱۵]. با توجه به اینکه ژئولیت 13X دارای مقادیری آلومینیوم اکسید است و از آن به عنوان یک افزودنی برای افزایش مقاومت مکانیکی کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. همچنین نسبت Si به Al در این ژئولیت برابر ۱/۷۴ است که نشان دهنده مقادیر مناسب از آلومینیوم در ساختار این ژئولیت می‌باشد [۱۶ و ۱۷]. تاکنون ترکیبات مختلفی از شیشه زیست فعال/کیتوسان [۱۱، ۱۸-۲۰] کیتوسان/ژئولیت [۲۱ و ۲۲] شیشه زیست فعال/کیتوسان/پلی‌وینیل الکل [۲۳]، هیدروکسی آپاتیت/ژئولیت [۱۷] و... به منظور استفاده در مهندسی بافت گزارش شده است. بوکاجینی[□] و همکاران در سال ۲۰۱۰ مقاومت فشاری شیشه زیست فعال را حدود ۵۰۰ مگاپاسکال گزارش دادند که به علت مقاومت بالا، شکننده است [۲۴]. لموس[□] و همکاران در سال ۲۰۱۶ داربست‌هایی با استفاده از کیتوسان (۰/۰۱۱ مگاپاسکال) و کیتوسان/شیشه زیست فعال (۲-۱۲ مگاپاسکال) تهیه کردند. با افزایش شیشه زیست فعال به داربست کیتوسان، مقاومت آن افزایش می‌یابد [۱۰]. پورحقیگو و همکاران کیتوسان/شیشه زیست فعال را (با درصد‌های وزنی مختلف) بررسی کردند و مقاومت فشاری ۴۱۹ کیلوپاسکال را گزارش دادند [۲۵]. همچنین کامپوزیتی از کیتوسان با درصد‌های وزنی مختلف از ژئولیت توسط یو[□] و همکاران تهیه شده است که مقاومت آن با افزایش درصد وزنی ژئولیت (از ۷۲/۰ MPa به ۴۹/۱ MPa) افزایش یافته است [۲۲]. در پژوهش قبلی همین نویسندگان از سه جزء شیشه زیست فعال ۴۵S۵/کیتوسان/ژئولیت طبیعی استفاده شده است [۲۶].

در این پژوهش و در ادامه مطالعات قبلی برای نخستین بار بیوکامپوزیتی از شیشه 58S و ژئولیت 13X در کنار کیتوسان تهیه شده و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفته است. بیوکامپوزیت تهیه شده با آنالیزهای FT-IR، XRD، FE-SEM و EDS شناسایی و سپس خواص مکانیکی و زیست فعالی آن بررسی شده است.

^a Boccaccini

^b Lemos

^c Yu

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

شیشه زیست فعال (BG) (در سایز میکرون و چگالی بالک $3/33 \text{ g/cm}^3$) و مایع شبیه سازی شده بدنی (SBF) از شرکت پردیس فناوران یزد تهیه شد. کیتوسان با جرم مولکولی بالا (خلوص ۹۸٪) و ژئولیت 13X از شرکت لوبا هند و اتانول ۹۶٪، استیک اسید ۱۰۰٪ و گلوکارآلدئید ۲۵٪ از شرکت مرک تهیه شد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

برای مشخصه‌یابی ساختاری بیوکامپوزیت از آنالیزهای FT-IR، XRD و FE-SEM استفاده شد. طیف‌سنجی FT-IR توسط دیسک KBr با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Bruker انجام شد. الگوی پراش پرتو X (XRD) با پراش‌سنج Equinox-3000 گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDX) با دستگاه Zeiss Sigma VP SEM تهیه شد. در این پژوهش از هیتر مغناطیسی (Wisd، RMP: 1500، دما: ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) استفاده شده است.

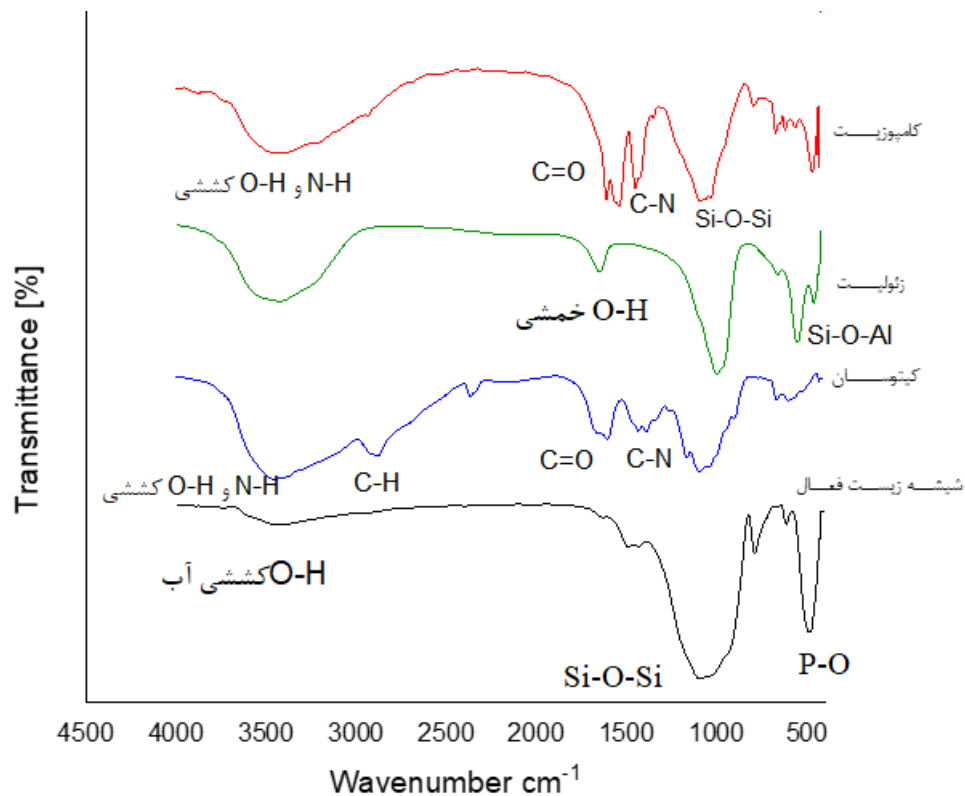
۲-۳- روش کار

در این مقاله کامپوزیتی از شیشه زیست فعال 58S با ۵۸٪ وزنی، کیتوسان با جرم مولکولی بالا با ۲۷٪ وزنی و ژئولیت 13X با ۱۵٪ وزنی به روش فاز مایع تهیه شد [۲۶]. در این روش ابتدا کیتوسان در ۲۰ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۲٪ v/v حل شده و سپس شیشه زیست فعال در نسبت ۱:۱ آب/اتانول دیسپرس شده و به محلول کیتوسان افزوده می‌شود. ترکیب حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق بر روی هیتر قرار گرفته و بهم زده می‌شود. پس از آن ژئولیت به مخلوط اضافه شده و دما تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد تا تمام حلال تبخیر شود. پس از خشک شدن کامل کامپوزیت، به منظور اتصال عرضی کیتوسان، پودر حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور خلاء تحت بخارات گلوکارآلدئید قرار می‌گیرد. در نهایت کامپوزیت جمع‌آوری شده و برای انجام تست‌های فیزیکی و شیمیایی آماده‌سازی می‌شود. برای انجام تست مقاومت فشاری، نمونه‌ای استوانه‌ای شکل ساخته شد به طوریکه ارتفاع نمونه ۴ برابر قطر آن باشد. همچنین برای تست زیست فعالی، نمونه به مدت ۳ روز در محلول مایع شبیه‌سازی شده بدنی (SBF)، در انکوباتور و دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، غوطه‌ور شد و میزان رشد آپاتیت بررسی گردید.

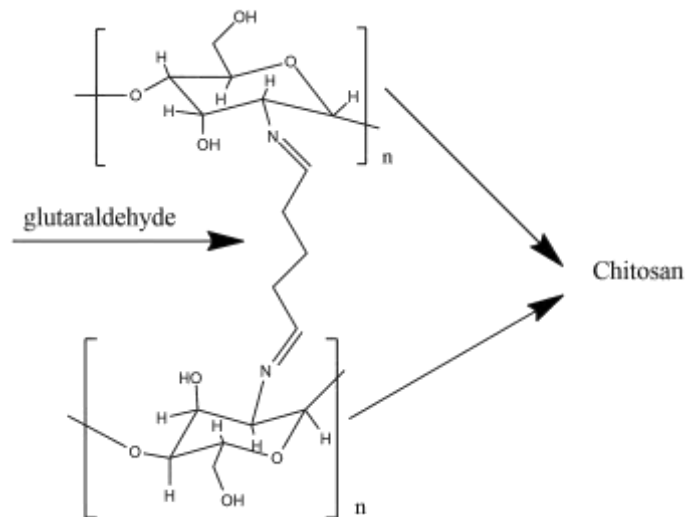
۳- بحث و نتیجه‌گیری

مقایسه طیف FT-IR اجزاء کامپوزیت با نمونه ساخته شده (شکل ۱) حضور اجزاء را در ساختار کامپوزیت تایید می‌کند. با توجه به شکل ۱ که مربوط به طیف FT-IR نمونه ساخته شده است، نوار در ناحیه 3453 cm^{-1} مربوط به O-H و N-H کششی [۲۷]، 2936 cm^{-1} مربوط به باند CH_3 کششی، نوارهای جذبی حدود 1559 cm^{-1} و 1645 cm^{-1} به ترتیب نشان دهنده N-H و C=O

است [۲۸]. همچنین در ناحیه حدود 1435 cm^{-1} نیز نواری وجود دارد که می‌توان مربوط به C-N دانست [۲۷]. مکانیسم اتصال عرضی کیتوسان توسط گلوکارآلدئید در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۹]. از مقایسه طیف‌های FT-IR کیتوسان فاقد اتصال عرضی و کیتوسان دارای اتصال عرضی با گلوکارآلدئید با طیف FT-IR نمونه ساخته شده در این پژوهش می‌توان اتصال عرضی کیتوسان در نمونه را تایید کرد. برای اثبات اتصال عرضی کیتوسان در ساختار کامپوزیت می‌توان به عدم حضور پیک‌های CH_3 خمشی در ناحیه 1363 cm^{-1} و C-O-C خمشی در ناحیه 1155 cm^{-1} در ساختار بیوکامپوزیت (که در طیف FT-IR کیتوسان وجود دارد) و حضور یک پیک در ناحیه 1559 cm^{-1} مربوط به N-H (که در طیف FT-IR کیتوسان دارای اتصال عرضی وجود دارد) اشاره کرد [۲۷]. وجود گروه P-O در ناحیه حدود 495 cm^{-1} و گروه Si-O-Si در ناحیه حدود 1045 cm^{-1} نشان دهنده حضور شیشه زیست فعال در ساختار بیوکامپوزیت است [۲۵، ۳۰ و ۳۱] همچنین باند در ناحیه 670 cm^{-1} مربوط به Si-O-Al است که وجود زئولیت را در ساختار بیوکامپوزیت تایید می‌نماید [۳۲ و ۳۳].

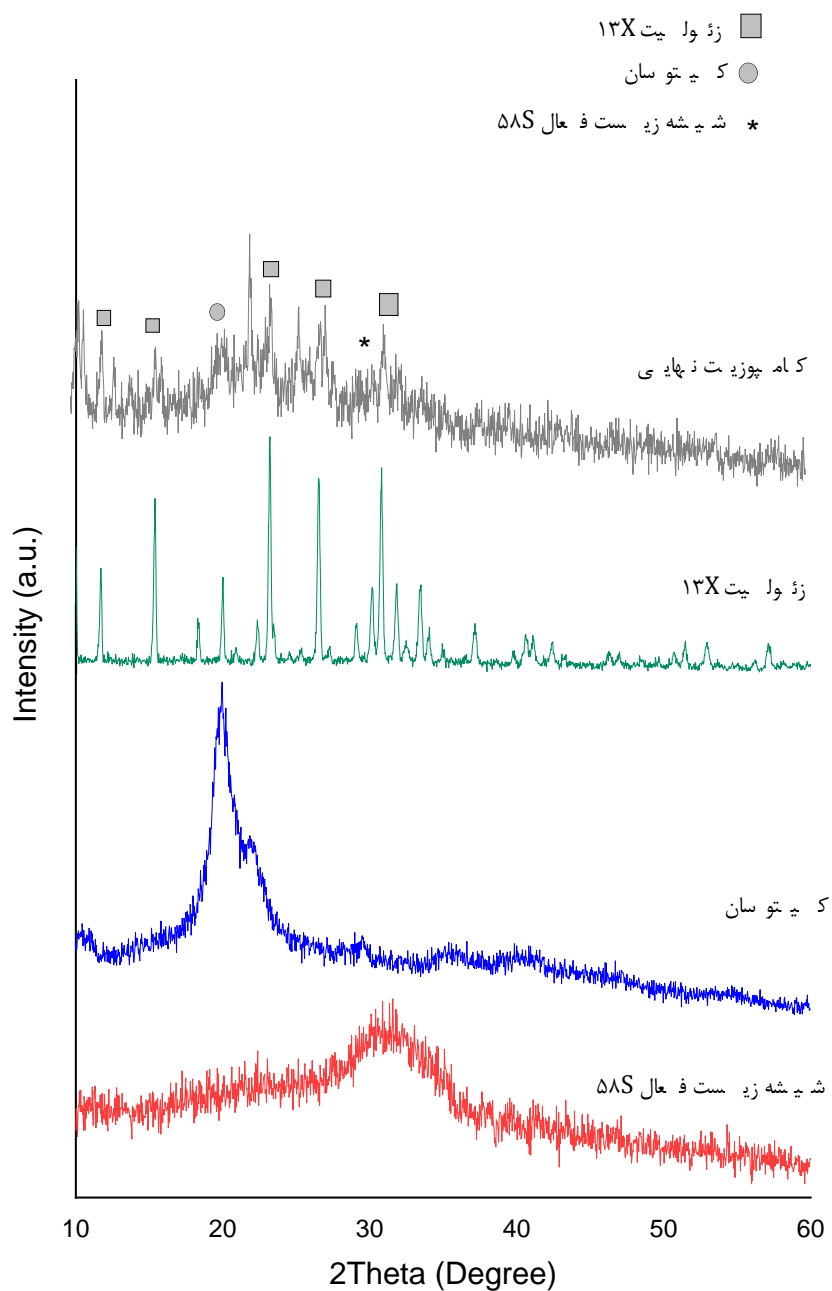


شکل ۱. طیف FT-IR اجزاء و بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال 58S/کیتوسان/زئولیت 13X



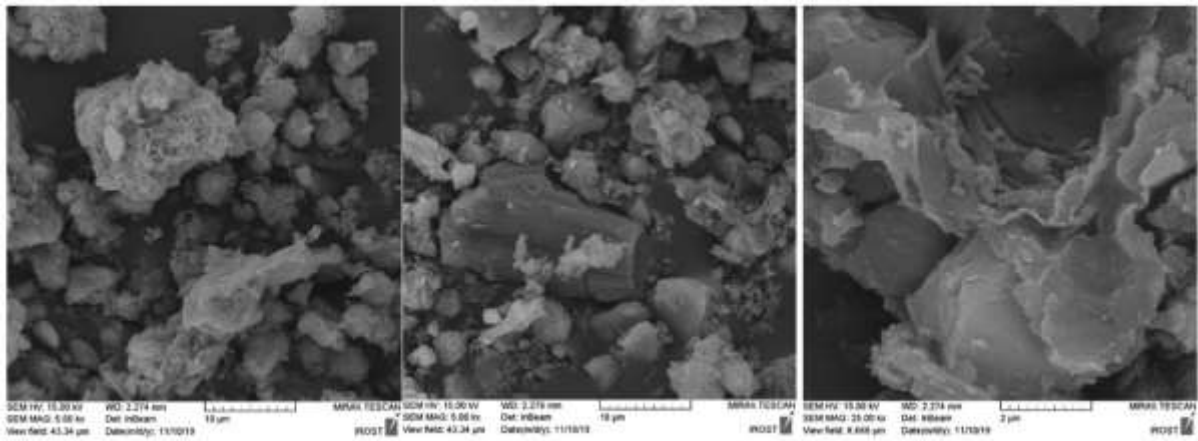
شکل ۲. مکانیسم کراسلینک شدن کیتوسان توسط گلو تار آلدهید [34]

الگوی XRD کامپوزیت و هر یک از اجزای آن در شکل ۳ مشخص شده‌اند. با توجه به الگوی XRD اجزای کامپوزیت، کیتوسان دارای یک قله در موقعیت $2\theta = 20^\circ$ [۳۴ و ۳۵] و شیشه زیست فعال آمورف به صورت یک قله پهن در ناحیه حدود $2\theta = 30^\circ$ قرار دارد [۳۶]. همچنین زئولیت دارای چندین قله در ناحیه حدود $2\theta = 16^\circ$ تا حدود $2\theta = 35^\circ$ است [۳۷]. مقایسه الگوی XRD کیتوسان و کیتوسان دارای اتصال عرضی نشان دهنده کاهش شدت قله و پهن شدن آن در الگوی XRD کیتوسان با اتصال عرضی است [۲۷]. همانطور که در XRD کیتوسان مشاهده می‌شود، کیتوسان در موقعیت $2\theta = 20^\circ$ دارای یک قله تیز است ولی این پیک در ساختار کامپوزیت ساخته شده در این پژوهش از بین رفته و به جای آن یک قله پهن و ضعیف در مکان حدود $2\theta = 20^\circ$ ظاهر شده است که نشان دهنده اتصال عرضی کیتوسان است [۲۷]. با توجه به XRD کامپوزیت ساخته شده در این پژوهش سطح زیر قله در ناحیه $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$ نشان دهنده شیشه زیست فعال و کیتوسان می‌باشد. همچنین زئولیت 13X در موقعیت حدود $2\theta = 23^\circ$ و $2\theta = 27^\circ$ و $2\theta = 32^\circ$ دارای چند قله شاخص است [۳۸]. از طرفی الگوی XRD کامپوزیت نسبت به الگوی XRD کیتوسان کمی به سمت چپ شیفت یافته است و می‌توان آن را به اتصال عرضی کیتوسان نسبت داد [۲۷].

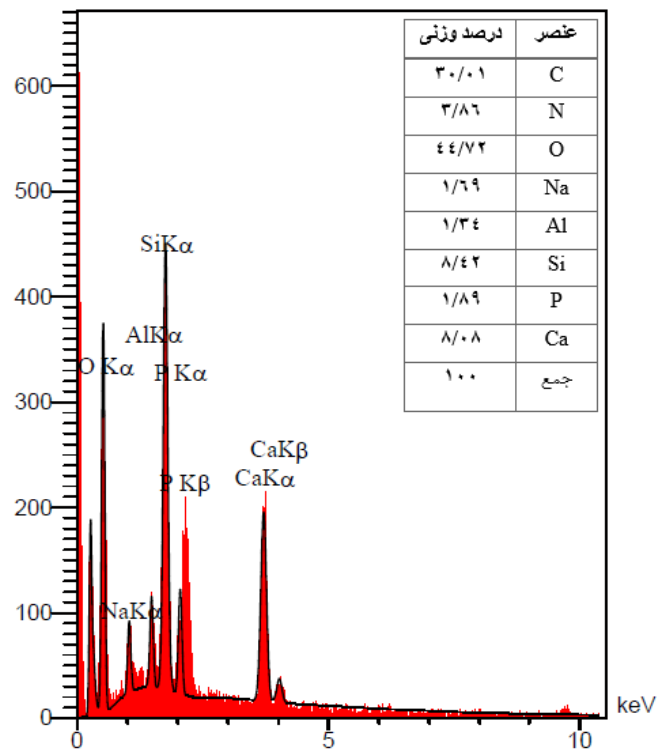


شکل ۳. الگوی XRD اجزا و بیوکامپوزیت ساخته شده

در تصاویر FE-SEM (شکل ۴)، شکل‌های ناصاف و نامنظم نشان دهنده شیشه زیست فعال 58S می‌باشد که به دلیل حضور کیتوسان در ساختار کامپوزیت، در برخی نقاط به هم چسبیده و آگلومره شده‌اند. همچنین با توجه به اینکه آلومینیوم فقط در ساختار ژئولیت وجود دارد، طیف EDX (شکل ۵) حضور تمام اجزاء را در ساختار بیوکامپوزیت تایید می‌کند.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت



شکل ۵. طیف EDX بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال 58S / کیتوسان / ژئولیت 13x

۳-۱- خواص مکانیکی

نقطه ماکزیمم نمودار تنش-کرنش (شکل ۶) نشان دهنده مقاومت فشاری نمونه می‌باشد. براساس مطالعات قبلی و در مقایسه با کامپوزیت‌های مشابه، بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال 58S / کیتوسان / ژئولیت 13x مقاومت فشاری مطلوبی را از خود نشان داده است. مقاومت فشاری داربست کیتوسان خالص حدود ۰/۱۱ MPa گزارش شده است، در حالیکه افزودن درصد‌های مختلف از شیشه زیست فعال (۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی) مقاومت فشاری را از ۲ تا ۱۲ مگاپاسکال افزایش داده است [۱۰]. همچنین مطالعات دیگری بر روی مقاومت فشاری کامپوزیت کیتوسان/شیشه زیست فعال انجام شده است که نشان می‌دهد با افزایش درصد شیشه

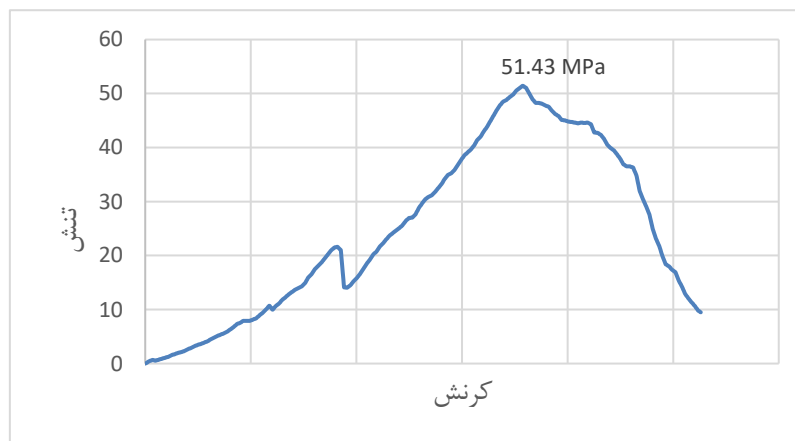
زیست فعال از ۵ تا ۳۰ درصد وزنی، مقاومت فشاری افزایش یافته است [۳۹]. با توجه به نتایج بررسی‌های انجام شده، افزایش ژئولیت نیز می‌تواند مقاومت مکانیکی را افزایش دهد [۴۰]. برای مثال مطالعه روی کامپوزیت کیتوسان/ژئولیت نشان داد که افزودن ژئولیت به کیتوسان، مقاومت فشاری نمونه را از ۰/۷۲ مگاپاسکال (برای کیتوسان خالص) به ۳/۲ مگاپاسکال (برای نمونه کامپوزیت کیتوسان/ژئولیت) افزایش می‌دهد [۲۲]. مقاومت مکانیکی کامپوزیت سه‌تایی مقاله حاضر، در مقایسه با برخی کامپوزیت‌های منتشر شده در گزارشات پیشین در جدول ۱ آورده شده است. کامپوزیت تهیه شده در این پژوهش در مقایسه با کامپوزیت‌های پیشین مقاومت فشاری بهتری را از خود نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام شده به نظر می‌رسد افزایش مقاومت کامپوزیت تهیه شده در این پژوهش به دلیل استفاده از درصد‌های بالاتر شیشه زیست فعال و همچنین تاثیر حضور ژئولیت در ساختار کامپوزیت است. براساس مطالعات انجام شده، استفاده از ۵-۲۰ درصد وزنی از ژئولیت موجب افزایش مقاومت فشاری می‌شود. همچنین مطابق مقالات با افزایش درصد وزنی شیشه زیست فعال، مقاومت کامپوزیت افزایش می‌یابد.

در جدول ۱ خواص مکانیکی کامپوزیت زیستی تهیه شده در این مقاله با کامپوزیت‌های منتشر شده که از نظر ساختاری مشابه هستند مقایسه شده است. کامپوزیت ردیف ۲ بیوکامپوزیت تهیه شده در مقاله قبلی هستند که با همان روش مورد استفاده در این کار (فاز مایع) تهیه شده اند [۲۶]. مقایسه کامپوزیت ردیف ۹ با کامپوزیت ردیف ۲ که هر دو به یک روش تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد که با بهینه‌سازی نسبت BG/C و سپس افزایش مقدار ژئولیت از ۵ درصد وزنی به ۱۵ درصد وزنی، مقاومت فشاری افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت فشاری در این تحقیق به دلیل بهینه‌سازی درصد اجزای بیوکامپوزیت (تعیین نسبت BG/C و سپس تعیین درصد بهینه ژئولیت) می‌باشد. همچنین مقایسه کامپوزیت‌های ردیف‌های ۳-۸ با بیوکامپوزیت ردیف ۹ نشان می‌دهد که مقاومت فشاری بیوکامپوزیت ردیف ۹ بسیار بیشتر از نمونه‌های مشابه است. این تفاوت در مقاومت فشاری می‌تواند به دلیل تفاوت در روش ساخت و درصد و نوع مواد سازنده کامپوزیت‌ها باشد. ردیف ۴ یک کامپوزیت ساخته شده از کیتوسان/ژئولیت است که مقاومت فشاری کمتری نسبت به بیوکامپوزیت ردیف ۹ دارد. این تفاوت می‌تواند مربوط به اثر استفاده از شیشه زیست فعال همراه با کیتوسان و ژئولیت باشد [۲۲]. به نظر می‌رسد که دلیل مقاومت فشاری کمتر کامپوزیت‌های ردیف ۵ [۴۱] و ردیف ۸ [۴۲] نسبت به ردیف ۹، تفاوت در جزء به کار رفته در کنار شیشه زیست فعال باشد. کامپوزیت کیتوسان/شیشه زیست فعال (ردیف ۶) استحکام فشاری کمتری نسبت به کامپوزیت ردیف ۹ دارد که می‌تواند به دلیل استفاده از مقادیر کم شیشه فعال زیستی و عدم وجود ژئولیت باشد [۴۳]. با توجه به گزارشات انجام شده، شیشه زیست فعال استحکام فشاری بالایی دارد و ژئولیت به عنوان یک ماده مبتنی بر سیلیس می‌تواند خواص مکانیکی را افزایش دهد [۱۰، ۲۲، ۴۳ و ۴۴]. کامپوزیت ردیف ۷ [۱۹] به روشی متفاوت و با درصد‌های مختلف شیشه زیست فعال و کیتوسان تهیه می‌شوند، بنابراین استحکام آنها نسبت به کامپوزیت ردیف ۹ کمتر است. با توجه به روش تهیه، نوع و درصد اجزای موثر بر خواص مکانیکی کامپوزیت، به

نظر می‌رسد با بهینه سازی روش ساخت (در کار قبلی، [۲۶]) و بهینه سازی درصد اجزاء در کار حاضر، توانسته ایم به فرمولاسیون بهینه با ویژگی های مکانیکی مطلوب دست یابیم.

جدول ۱. مقایسه مقاومت مکانیکی کامپوزیت سه تایی ساخته شده در این مقاله با برخی کامپوزیت های منتشر شده در مطالعات پیشین

ردیف	کامپوزیت	مقاومت فشاری (MPa)	منابع
۱	داربست کیتوسان خالص	۰/۰۱۱	[۱۰]
۲	۲۵Wt.% شیشه زیست فعال / ۷۰wt.% کیتوسان / ۵wt.% ژئولیت	۳۲	[۲۶]
۳	داربست هیبریدی شیشه-کیتوسان	۱۲-۲	[۱۰]
۴	کیتوسان/ژئولیت (۲۰ تا ۵۵ درصد وزنی)	۱/۵۱ - ۳/۲	[۲۲]
۵	۱۰wt.% /PLGA شیشه زیست فعال	۰/۴۲	[۴۱]
۶	کیتوسان / ۲۰wt.% شیشه زیست فعال	۷/۶۸	[۴۳]
۷	۶۰wt.% کیتوسان / ۴۰wt.% شیشه زیست فعال	۵۴	[۱۹]
۸	۷۰wt.% کلاژن / ۳۰wt.% شیشه زیست فعال	۵/۸۰ ± ۱/۶۰	[۴۲]
۹	شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت 13X	۵۱/۴۳	بیوکامپوزیت ساخته شده

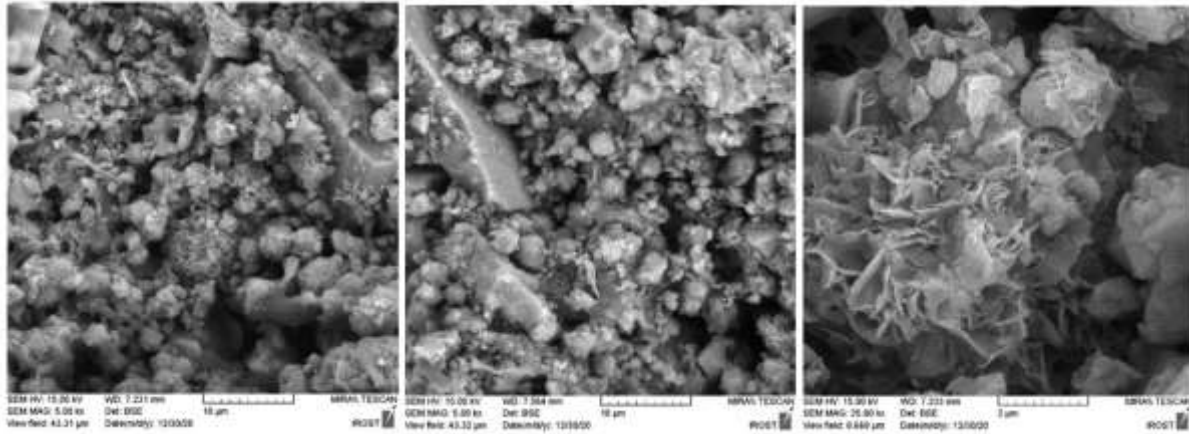


شکل ۶. نمودار تنش-کرنش بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت

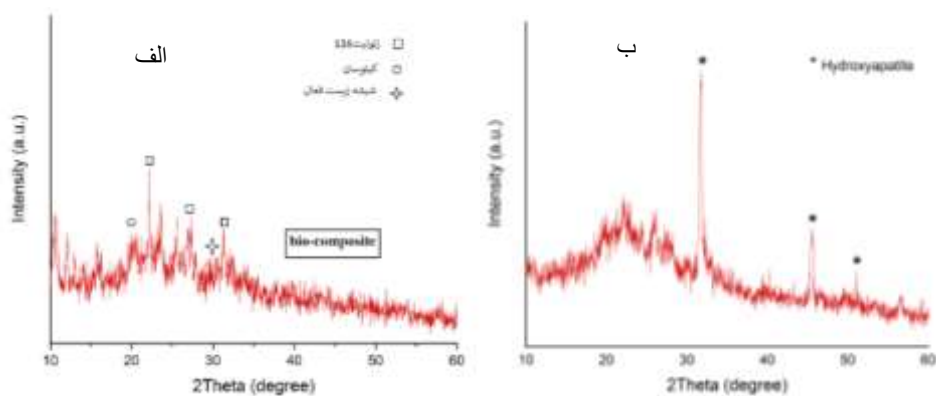
۲-۳- خواص زیست فعالی

تصاویر FE-SEM بیوکامپوزیت ساخته شده پس از غوطه‌وری در محلول SBF (شکل ۷) و مقایسه آن با تصاویر FE-SEM پیش از غوطه‌وری (شکل ۴)، تغییر در مورفولوژی ساختار را به خوبی نشان می‌دهد که می‌توان آن را مربوط به رشد هیدروکسی آپاتیت دانست. الگوی XRD هیدروکسی آپاتیت دارای چند پیک شاخص در نواحی حدود $2\theta = 30-50$ است [۳۷، ۳۸]. هیدروکسی آپاتیت در ناحیه حدود $2\theta = 31$ و $2\theta = 45$ و $2\theta = 50$ دارای پیک شاخص است که در شکل ب-۹ نشان داده شده است [۴۵]. با مقایسه شکل الف-۸ (الگوی XRD قبل از غوطه‌وری در مایع شبیه سازی شده بدنی) و شکل ب-۸ (الگوی XRD بعد از غوطه‌وری در مایع شبیه سازی شده بدنی)، پیک‌های شاخص هیدروکسی آپاتیت تایید کننده رشد آن می‌باشد. با توجه به ادبیات، کامپوزیت کیتوسان/ژئولیت بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول SBF رشد هیدروکسی آپاتیت را نشان داده است

[۴۶ و ۴۷] در حالیکه کامپوزیت سه تایی شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت ساخته شده در این مقاله، به دلیل وجود شیشه زیست فعال در ساختار این کامپوزیت رشد آپاتیت بیشتر و سریع تری (۳ روزه) را نشان داده است.



شکل ۷. تصاویر FE-SEM بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت پس از ۳ روز غوطه‌وری در محلول SBF



شکل ۸ الگوی XRD بیوکامپوزیت شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت (الف) قبل از غوطه‌وری در محلول SBF و (ب) پس از ۳ روز غوطه‌وری در محلول SBF

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیتی بر پایه شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت با روش فاز مایع تهیه شده و شناسایی‌های شیمیایی، فیزیکی و ساختاری بر روی آن انجام شد. با توجه به اینکه اجزای مورد استفاده در این پژوهش دارای ویژگی‌های زیست فعالی و زیست تخریب‌پذیری هستند و از طرفی شیشه زیست فعال توانایی رشد هیدروکسی آپاتیت را دارد، بنابراین برای استفاده در مهندسی بافت و کاربردهای پزشکی مناسب است. با انجام تست مکانیکی بر روی نمونه، مقاومت کامپوزیت شیشه زیست فعال / کیتوسان / ژئولیت تهیه شده، ۵۱/۴۳ مگاپاسکال بدست آمد که در مقایسه با نمونه‌های دو جزئی گزارش شده مقاومت بهتری را نشان می‌دهد. بررسی رشد هیدروکسی آپاتیت با غوطه‌وری نمونه کامپوزیت ساخته شده در محلول SBF در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ روز انجام شد. مقایسه نتایج XRD و FE-SEM قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF رشد مناسبی را

نشان می‌دهد. این زمان رشد برای نمونه‌های مشابه با توجه به نوع و درصد اجزاء تشکیل دهنده متفاوت بوده و تا ۲۱ روز نیز گزارش شده است.

۵- تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان از گروه فناوری‌های شیمیایی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (IROST) برای همکاری و حمایت تشکر می‌کنند.

۶- منابع و ماخذ

- [1] Van Nieuwenhuysen, J. P., D'Hoore, W., Carvalho, J., & Qvist, V. (2003). Long-term evaluation of extensive restorations in permanent teeth. *Journal of dentistry*, 31(6), 395-405.
- [2] Zabrovsky, A., Beyth, N., Pietrokovski, Y., Ben-Gal, G., & Hour-Haddad, Y. (2017). Biocompatibility and functionality of dental restorative materials. In *Biocompatibility of Dental Biomaterials* (pp. 63-75). Woodhead Publishing..
- [3] Dorozhkin, S. V. (2013). Calcium orthophosphates in dentistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24(6), 1335-1363.
- [4] Kulhan, T., Kamboj, A., Gupta, N. K., & Somani, N. (2022). Fabrication methods of glass fibre composites—a review. *Functional Composites and Structures*, 4(2), 022001.
- [5] Okulus, Z., Héberger, K., & Voelkel, A. (2014). Sorption, solubility, and mass changes of hydroxyapatite-containing composites in artificial saliva, food simulating solutions, tea, and coffee. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3).
- [6] Holand, W., & Beall, G. H. (2019). *Glass-ceramic technology*. John Wiley & Sons.
- [7] Chatzistavrou, X., Esteve, D., Hatzistavrou, E., Kontonasaki, E., Paraskevopoulos, K. M., & Boccaccini, A. R. (2010). Sol-gel based fabrication of novel glass-ceramics and composites for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, 30(5), 730-739.
- [8] Hench, L. L., Xynos, I. D., & Polak, J. M. (2004). Bioactive glasses for in situ tissue regeneration. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 15(4), 543-562.
- [9] Bains, F., Hamzehlou, S., & Kargozar, S. (2018). Bioactive glasses: where are we and where are we going?. *Journal of functional biomaterials*, 9(1), 25.
- [10] Lemos, E. M., Patrício, P. S., & Pereira, M. M. (2016). 3D nanocomposite chitosan/bioactive glass scaffolds obtained using two different routes: an evaluation of the porous structure and mechanical properties. *Química Nova*, 39, 462-466.
- [11] Mota, J., Yu, N., Caridade, S. G., Luz, G. M., Gomes, M. E., Reis, R. L., ... & Mano, J. F. (2012). Chitosan/bioactive glass nanoparticle composite membranes for periodontal regeneration. *Acta biomaterialia*, 8(11), 4173-4180.
- [12] Madhi, A., & Shirkavand Hadavand, B. (2022). Chemical treatment of cotton fabric by eco-friendly

- carbon quantum dots-chitosan nanocomposites. *Applied Chemistry*, 17(63), 55-66 (in persian)
- [13] Molaei, Z., Hamzehloueian, M., Ghasemi, K., & Soleimani, F. (2019). Preparation of magnetic chitosan-graphene oxide-MnFe₂O₄ nanocomposite and its application for removal of naphthol blue black (NBB). *Applied Chemistry*, 14(52), 103-118.(in persian)
- [14] Mansouri, M., Razmeh, H., Bayati, B., & Setarehshenas, N. (2020). Kinetics and thermodynamic studies of asphaltene adsorption onto Zeolite ZSM-5 nanoparticles. *Applied Chemistry*, 15(56), 267-284.(in persian)
- [15] Mozayeni, A., & Mahmoudi, J. (2018). Synthesis and characterization of the composite of TiO₂/Zeolite by sol-gel method and evaluation of its photocatalytic activity in the degradation of azo dyes from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 13(48), 325-338.(in persian)
- [16] Lehman, S. E., & Larsen, S. C. (2014). Zeolite and mesoporous silica nanomaterials: greener syntheses, environmental applications and biological toxicity. *Environmental Science: Nano*, 1(3), 200-213.
- [17] Iqbal, N., Kadir, M. R. A., Mahmood, N. H. B., Yusoff, M. F. M., Siddique, J. A., Salim, N., ... & Kamarul, T. (2014). Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications. *Ceramics International*, 40(10), 16091-16097.
- [18] Vukajlovic, D., Parker, J., Bretcanu, O., & Novakovic, K. (2019). Chitosan based polymer/bioglass composites for tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering: C*, 96, 955-967.
- [19] Posada-Carvajal, J. S., & Atehortúa-Soto, D. L. (2016). Fabrication of chitosan/bioactive glass composite scaffolds for medical applications. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (80), 38-47.
- [20] Miola, M., Verné, E., Ciraldo, F. E., Cordero-Arias, L., & Boccaccini, A. R. (2015). Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 bioactive glass composite coatings doped with Zn and Sr. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 3, 159.
- [21] Taaca, K. L. M., & Vasquez Jr, M. R. (2017). Fabrication of Ag-exchanged zeolite/chitosan composites and effects of plasma treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 383-391.
- [22] Yu, L., Gong, J., Zeng, C., & Zhang, L. (2013). Preparation of zeolite-A/chitosan hybrid composites and their bioactivities and antimicrobial activities. *Materials Science and Engineering: C*, 33(7), 3652-3660.
- [23] Dias, L. L., Mansur, H. S., Donnici, C. L., & Pereira, M. M. (2011). Synthesis and characterization of chitosan-polyvinyl alcohol-bioactive glass hybrid membranes. *Biomatter*, 1(1), 114-119.
- [24] Gerhardt, L. C., & Boccaccini, A. R. (2010). Bioactive glass and glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Materials*, 3(7), 3867-3910.
- [25] Pourhaghgouy, M., Zamanian, A., Shahrezaee, M., & Masouleh, M. P. (2016). Physicochemical properties and bioactivity of freeze-cast chitosan nanocomposite scaffolds reinforced with bioactive

- glass. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 180-186.
- [26] Moghaddam, N., Oroujzadeh, N., & Salehirad, A. (2022). Fabrication of bioactive glass/chitosan/zeolite bio-nanocomposite: Influence of synthetic route on structural and mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125708.
- [27] Li, B., Shan, C. L., Zhou, Q., Fang, Y., Wang, Y. L., Xu, F., ... & Sun, G. C. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde. *Marine drugs*, 11(5), 1534-1552.
- [28] Li, W., Ding, Y., Yu, S., Yao, Q., & Boccaccini, A. R. (2015). Multifunctional chitosan-45S5 bioactive glass-poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microsphere composite membranes for guided tissue/bone regeneration. *ACS applied materials & interfaces*, 7(37), 20845-20854.
- [29] Kildeeva, N. R., Perminov, P. A., Vladimirov, L. V., Novikov, V. V., & Mikhailov, S. N. (2009). About mechanism of chitosan cross-linking with glutaraldehyde. *Russian journal of bioorganic chemistry*, 35, 360-369.
- [30] Morsy, R. A., Beherei, H., Ellithy, M., Tarek, H. E., & Mabrouk, M. (2019). The odontogenic performance of human dental pulp stem cell in 3-dimensional chitosan and nano-bioactive glass-based scaffold material with different pores size. *Journal of The Arab Society for Medical Research*, 14(2), 82.
- [31] Lim, S. H., & Hudson, S. M. (2004). Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. *Carbohydrate research*, 339(2), 313-319.
- [32] Bakatula, E. N., Mosai, A. K., & Tutu, H. (2015). Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite. *South African Journal of Chemistry*, 68, 165-171.
- [33] Mozgawa, W., Krol, M., & Barczyk, K. (2011). FT-IR studies of zeolites from different structural groups. *Chemik*, 65(7), 667-674.
- [34] Islam, N., Dmour, I., & Taha, M. O. (2019). Degradability of chitosan micro/nanoparticles for pulmonary drug delivery. *Heliyon*, 5(5), e01684.
- [35] Kumar, R. S., Ravikumar, N., Kavitha, S., Mahalaxmi, S., Jayasree, R., Kumar, T. S., & Haneesh, M. (2017). Nanochitosan modified glass ionomer cement with enhanced mechanical properties and fluoride release. *International journal of biological macromolecules*, 104, 1860-1865.
- [36] Schickle, K., Zurlinden, K., Bergmann, C., Lindner, M., Kirsten, A., Laub, M., ... & Fischer, H. (2011). Synthesis of novel tricalcium phosphate-bioactive glass composite and functionalization with rhBMP-2. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22, 763-771.
- [37] Ramakrishna, C., Saini, B. K., Racharla, K., Gujarathi, S., Sridara, C. S., Gupta, A., ... & Rao, P. V. L. (2016). Rapid and complete degradation of sulfur mustard adsorbed on M/zeolite-13X supported (M= 5 wt% Mn, Fe, Co) metal oxide catalysts with ozone. *RSC advances*, 6(93), 90720-90731.
- [38] Sowunmi, A. R., Folayan, C. O., Anafi, F. O., Ajayi, O. A., Omisanya, N. O., Obada, D. O., & Dadoo-Arhin, D. (2018). Dataset on the comparison of synthesized and commercial zeolites for

- potential solar adsorption refrigerating system. *Data in brief*, 20, 90-95.
- [39] Faqhiri, H., Hannula, M., Kellomäki, M., Calejo, M. T., & Massera, J. (2019). Effect of melt-derived bioactive glass particles on the properties of chitosan scaffolds. *Journal of Functional Biomaterials*, 10(3), 38.
- [40] Ekworapoj, P., Promajaree, P., Boonyarit, K., & Sritulanon, T. (2014). Antibacterial and mechanical properties of silver zeolite blended dental composite. *Dental Materials*, (30), e132.
- [41] Vukajlovic, D., Parker, J., Bretcanu, O., & Novakovic, K. (2019). Chitosan based polymer/bioglass composites for tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering: C*, 96, 955-967.
- [42] Kuttappan, S., Mathew, D., & Nair, M. B. (2016). Biomimetic composite scaffolds containing bioceramics and collagen/gelatin for bone tissue engineering-A mini review. *International journal of biological macromolecules*, 93, 1390-1401.
- [43] Yang, J., Long, T., He, N. F., Guo, Y. P., Zhu, Z. A., & Ke, Q. F. (2014). Fabrication of a chitosan/bioglass three-dimensional porous scaffold for bone tissue engineering applications. *Journal of materials chemistry B*, 2(38), 6611-6618.
- [44] Iqbal, N., Kadir, M. A., Iqbal, S., Abd Razak, S. I., Rafique, M. S., Bakhsheshi-Rad, H. R., ... & Abbas, A. A. (2016). Nano-hydroxyapatite reinforced zeolite ZSM composites: A comprehensive study on the structural and in vitro biological properties. *Ceramics International*, 42(6), 7175-7182.
- [45] A Chandrasekar, A., Sagadevan, S., & Dakshnamoorthy, A. (2013). Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique. *Int. J. Phys. Sci*, 8(32), 1639-1645.
- [46] Shi, C., Hou, X., Zhao, D., Wang, H., Guo, R., & Zhou, Y. (2022). Preparation of the bioglass/chitosan-alginate composite scaffolds with high bioactivity and mechanical properties as bone graft materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 126, 105062.
- [47] Manafi, S. A., Yazdani, B., Rahimiopour, M. R., Sadrnezhaad, S. K., Amin, M. H., & Razavi, M. (2008). Synthesis of nano-hydroxyapatite under a sonochemical/hydrothermal condition. *Biomedical Materials*, 3(2), 025002.

