

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG HÓA LÝ CỦA BỘT NANOCOMPOSIT HYDROXYAPATIT/CHITOSAN

Lê Thị Duyên¹, Đỗ Thị Hải¹, Phạm Tiến Dũng¹, Cao Thị Hồng²,
Nguyễn Thu Phương² và Đinh Thị Mai Thanh²

¹*Khoa khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa Chất*

²*Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Tóm tắt: Bột nanocomposit hydroxyapatit/chitosan (*n*-HAp/ChS) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học từ dung dịch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,3M trong dung môi nước và chitosan 5%/axit axetic 2%, pH được điều chỉnh bằng dung dịch NH_3 28%. Các phương pháp phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu đặc trưng hóa lý của bột *n*-HAp/ChS. Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp bột *n*-HAp/ChS cho thấy, điều kiện thích hợp để tổng hợp: tỉ lệ Ca/P ban đầu là 10/6, pH = 10 - 11, nhiệt độ phòng (30°C). Hiệu suất tổng hợp đạt 98%. Bột *n*-HAp/ChS tạo thành có các nhóm chức đặc trưng của HAp và chitosan, có dạng hình trụ với kích thước hạt trung bình 17×30 nm.

Từ khóa: Tổng hợp, nanocomposit hydroxyapatit/chitosan, kết tủa hóa học.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, hướng nghiên cứu về hydroxyapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (viết tắt là HAp), được nhiều tác giả quan tâm và định hướng ứng dụng vào nhiều lĩnh vực: y sinh, dược học và môi trường. HAp tổng hợp có cấu trúc và đặc tính sinh học tương tự như HAp tự nhiên (là thành phần chính của xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú). Vì vậy, HAp tổng hợp có hoạt tính và độ tương thích sinh học cao, là hợp chất không gây độc, không gây dị ứng cho cơ thể người và có tính sát khuẩn cao. Tuy nhiên, sử dụng HAp nguyên chất có những hạn chế do tính chất cơ lý kém. Nhược điểm này của HAp đã được các nhà khoa học nghiên cứu và khắc phục bằng cách pha tạp HAp với một số nguyên tố vi lượng có mặt trong cơ thể người: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} làm tăng hoạt tính sinh học và tăng độ bền cơ lý [1-3] hoặc tạo nên vật liệu tổ hợp (composit) của HAp với các polyme như: polylactic axit, collagen, chitosan, chitin, polyetylen v.v... không những dùng làm vật liệu sinh học tốt hơn mà còn tăng khả năng hấp phụ một số chất lên bề mặt so với HAp. Các vật liệu composit này đã được nghiên cứu tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau và bên cạnh những ứng dụng trong y sinh còn được ứng dụng xử lý một số chất gây ô nhiễm trong môi trường nước như: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} , AsO_4^{3-} , F^- ,... [4-8]. Trong số các polyme nói trên, chitosan (ChS) là một polyme tự nhiên, là dạng deacetylate của chitin - chất được chiết tách từ mai mực, vỏ tôm. Chitosan chuyển hóa trong cơ thể người thành những hợp chất không độc, không gây hại cho sức khỏe con người.

Trên thế giới, đã có một số công trình công bố về tổng hợp bột *n*-HAp/ChS, tuy nhiên các tác giả chưa khảo sát chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp. Trong nước, chưa có công trình nào công bố về tổng hợp bột *n*-HAp/ChS. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình tổng hợp và tìm điều kiện thích hợp để tổng hợp bột *n*-HAp/ChS bằng phương pháp kết tủa hóa học, một phương pháp đơn giản, hiệu quả, được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm.

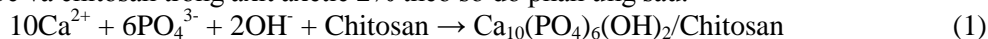
Ngày nhận bài: 26/12/2015. Ngày nhận đăng: 16/3/2016.

Tác giả liên lạc: Lê Thị Duyên, địa chỉ e-mail: lethiduyenmdc@yahoo.com

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Bột *n*-HAp/ChS được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học, đi từ Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂HPO₄ trong dung môi nước và chitosan trong axit axetic 2% theo sơ đồ phản ứng sau:



Dung dịch (NH₄)₂HPO₄ 0,3M được bổ sung vào dung dịch Ca(NO₃)₂ 0,5M và chitosan 5%/axit axetic 2% (khối lượng chitosan chiếm 50% khối lượng *n*-HAp/chitosan). Trong suốt quá trình phản ứng, pH được giữ ổn định bằng dung dịch NH₃ đặc, tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Sau khi phản ứng xong, già hóa trong 4 giờ, lưu mẫu trong 18 giờ, mẫu được rửa bằng li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút đến pH trung tính. Sau đó mẫu được sấy ở 80°C trong 24 giờ và nghiền trong cối mã nã thu được bột *n*-HAp/ChS màu trắng.

Bột *n*-HAp/ChS được nghiên cứu các đặc trưng hóa lí bằng phổ hồng ngoại (IR) trên máy Thermo Nicolet đặt tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới để phân tích các nhóm chức đặc trưng trong phân tử. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5000 để xác định cấu trúc pha và đường kính tinh thể của HAp, hình thái học của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) S4800 của hãng Hitachi tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, có thể tính được đường kính tinh thể HAp theo công thức Scherer [9]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

trong đó: D- đường kính tinh thể (nm), λ- bước sóng (nm); ở đây λ = 0,15406 nm, B(rad): độ rộng của pic tại nửa chiều cao của pic đặc trưng, θ- góc nhiễu xạ (°), B (rad) được tính từ B(°) theo công thức sau: B(rad) = B(°) × π/180.

Hiệu suất tổng hợp bột *n*-HAp/ChS được tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{m_{\text{TN}}}{m_{\text{LT}}} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó: m_{TN} là khối lượng *n*-HAp/ChS cân được từ thực nghiệm;
m_{LT} là khối lượng *n*-HAp/ChS tính theo lí thuyết.

2.2. Kết quả và thảo luận

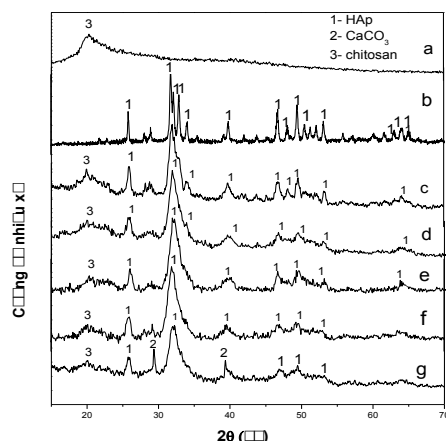
2.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ Ca/P ban đầu

* Giảm độ nhiễu xạ tia X

Hình 1 mô tả giản đồ nhiễu xạ tia X của chitosan, HAp và các mẫu *n*-HAp/ChS tổng hợp được với các tỉ lệ Ca/P ban đầu lần lượt là: 1/1, 10/6, 10/3, 4/1 và 6/1 ở pH = 10 - 11, nhiệt độ phòng với tốc độ nhỏ giọt (NH₄)₂HPO₄ 2 mL/phút. Kết quả cho thấy, HAp tồn tại ở dạng tinh thể đơn pha, có các pic đặc trưng cho pha của HAp (đưa ra ở Bảng 1) còn chitosan tồn tại ở dạng vô định hình, có một pic tù ở khu vực góc 2θ = 17-22°.

Ở tất cả các mẫu *n*-HAp/ChS đều có pic tù của chitosan, các pic của HAp trong composit có cường độ tương đối thay đổi đáng kể so với HAp chuẩn chứng tỏ chitosan đã đi vào cấu trúc của HAp. Mẫu *n*-HAp/ChS với tỉ lệ Ca/P là 6/1, trên giản đồ X-ray xuất hiện các vạch nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể HAp, đồng thời cũng xuất hiện các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể CaCO₃ với vạch đặc trưng cơ bản nhất ở vị trí 29,45° và một vạch đặc trưng khác có cường độ nhỏ hơn ở vị trí 39,49°. Với tỉ lệ Ca/P ban đầu là 4/1, 10/3, 10/6 và 1/1, trên giản đồ X-ray chỉ có các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể HAp với cường độ lớn nhất ở vị trí góc nhiễu xạ 2θ ≈ 32° và một pic nhiễu xạ khác có cường độ lớn thứ hai ở vị trí 2θ ≈ 26° [10]. Đây là hai vạch nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của HAp. Ngoài ra, còn có các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn ở các vị trí ≈ 40°; 47°; 50° và 53° (Bảng 1).

Từ kết quả thu được cho thấy, có thể tổng hợp bột *n*-HAp/ChS với tỉ lệ Ca/P ban đầu: 1/1, 10/6, 10/3 và 4/1 thu được tinh thể HAp đơn pha, còn trong điều kiện rất dư Ca(NO₃)₂ (tỉ lệ Ca/P ban đầu bằng 6/1) không tạo thành HAp đơn pha mà tạo thành hai pha HAp và CaCO₃, kết quả này có thể giải thích là do khi có dư nhiều Ca²⁺ sẽ kết hợp với CO₃²⁻ (do CO₂ hòa tan trong nước) tạo thành CaCO₃.



Hình 1. Giải đồ X-ray của chitosan a. HAp b. *n*-HAp/ChS được tổng hợp ở các tỉ lệ Ca/P ban đầu khác nhau: c. (1/1), d. (10/6), e. (10/3), f. (4/1) và g. (6/1)

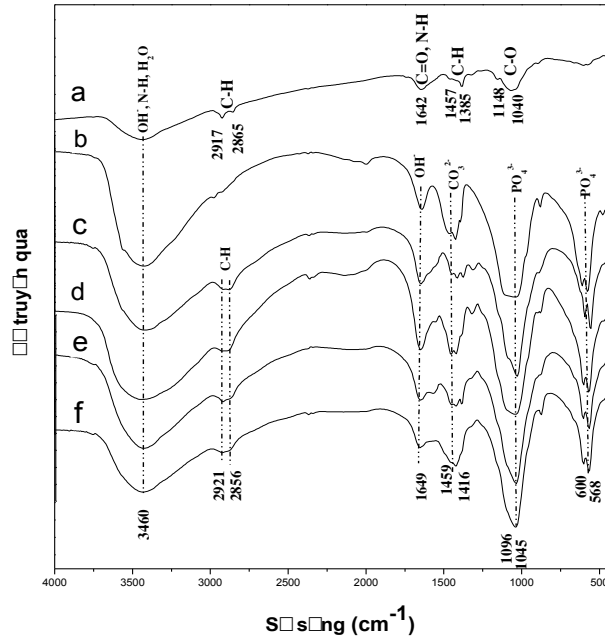
Bảng 1. Vị trí và cường độ một số pic đặc trưng của HAp chuẩn và *n*-HAp/ChS tổng hợp ở các tỉ lệ Ca/P ban đầu khác nhau

HAp chuẩn [24]		<i>n</i> -HAp/ChS (Ca/P = 1/1)		<i>n</i> -HAp/ChS (Ca/P = 10/6)		<i>n</i> -HAp/ChS (Ca/P = 10/3)		<i>n</i> -HAp/ChS (Ca/P = 4/1)	
Pic ở 2θ (°)	Cường độ tương đối	Pic ở 2θ (°)	Cường độ tương đối	Pic ở 2θ (°)	Cường độ tương đối	Pic ở 2θ (°)	Cường độ tương đối	Pic ở 2θ (°)	Cường độ tương đối
25,85	44	26,00	51,88	25,82	37,41	25,99	35,87	25,87	21,21
31,76	100	31,87	100	31,92	100	32,03	100	31,89	100
32,16	59	32,16	Ở dạng vai	32,16	Ở dạng vai	32,16	Ở dạng vai	32,16	Ở dạng vai
32,89	59	32,89		32,89		32,89			
34,03	24	34,03		34,03		34,03			
39,80	21	39,72	31,73	39,98	16,01	39,85	12,50	39,62	9,67
46,69	28	46,81	32,16	46,64	23,09	46,56	32,11	46,83	9,11
49,45	30	49,73	38,94	49,40	25,54	49,53	25,92	49,37	8,92
53,14	15	53,18	24,67	52,92	12,80	53,03	7,91	52,93	4,06

*** Phổ hồng ngoại**

Hình 2 giới thiệu phổ IR của chitosan, HAp và bột *n*-HAp/ChS tổng hợp với tỉ lệ Ca/P ban đầu là: 1/1; 10/6; 10/3 và 4/1. Từ phổ IR chỉ ra rằng, HAp và chitosan có các pic đặc trưng trong phân tử như trong Bảng 2.

Đối với các mẫu *n*-HAp/ChS, nhìn chung phổ IR đều có hình dạng tương tự nhau và đều có các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong phân tử HAp và chitosan. Các pic đặc trưng của HAp trong *n*-HAp/ChS bao gồm: các dải hấp thụ ở vùng 1096, 1045, 600, 568 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm PO₄³⁻. Trong đó, dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết P-O đặc trưng bởi 2 vùng 1096 cm⁻¹ và 1045 cm⁻¹. Dao động biến dạng không đối xứng của O-P-O ở 600 cm⁻¹ và 568 cm⁻¹. Có một hấp thụ yếu ở vùng 873 cm⁻¹ là của nhóm HPO₄²⁻. Dải hấp thụ nằm ở vùng 3460 cm⁻¹ là dao động hóa trị của nhóm O-H, hoặc nước ẩm; ở vùng 1649 cm⁻¹ là dao động biến dạng của nhóm O-H [11-14]. Các pic đặc trưng của chitosan trong *n*-HAp/ChS bao gồm: các dải ở vùng 2921, 2856, 1459, 1416 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C-H; dải ở vùng 1649 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O và N-H (trùng với nhóm O-H biến dạng của HAp), dao động của nhóm N-H còn được đặc trưng ở vùng 3460 cm⁻¹ (trùng với O-H hóa trị của HAp và chitosan). Dải ở vùng 3460 cm⁻¹ có cường độ khá lớn chứng tỏ trong sản phẩm có chứa nước ẩm. Các dải ở vùng 1096-1045 đặc trưng cho liên kết C-O (trùng với PO₄³⁻ của HAp) [15]. Ngoài ra trên phổ còn có dải hấp thụ yếu, đặc trưng cho nhóm CO₃²⁻ ở vùng 1416 cm⁻¹ và có thể ở vùng 1459 (trùng với nhóm C-H). Điều này chứng tỏ sự có mặt của ion CO₃²⁻ trong các mẫu tạo thành không đáng kể. Các pic đặc trưng của HAp, chitosan và *n*-HAp/ChS được trình bày ở Bảng 2.



Hình 2. Phổ IR của chitosan a. HAp, b. n-HAp/ChS được tổng hợp ở các tỉ lệ Ca/P ban đầu khác nhau: c. (1/1), d. (10/6), e. (10/3), f. (4/1)

Bảng 2. Giá trị các dao động liên kết của các nhóm chức trong HAp, chitosan và n-HAp/ChS

Các nhóm	ν (cm ⁻¹) HAp	ν (cm ⁻¹) Chitosan	ν (cm ⁻¹) n-HAp/ChS
OH ⁻ Dao động hóa trị	3460 (trùng H ₂ O)		3460 (trùng H ₂ O)
H-O-H Dao động biến dạng	1649		1649 (trùng với N-H và C=O)
PO ₄ ³⁻ Dao động hóa trị	1103 1000		1096 1045
PO ₄ ³⁻ Dao động biến dạng	600 565		600 568
CO ₃ ²⁻	1459 1416		1459 (trùng với C-H) 1416 (trùng với C-H)
HPO ₄ ²⁻	866		873
C-H		2917 2865 1457 1385	2921 2856 1459 1416
N-H		3460 (trùng với O-H) 1642 (trùng với C=O)	3460 (trùng với O-H, H ₂ O) 1649
C=O		1642	1649
O-H		3460	3460
C-O		1148 - 1040	1096 - 1045 (trùng với PO ₄ ³⁻)

Bảng 2 cho thấy, sự tương tác của chitosan với HAp để tạo composit n-HAp/ChS làm dịch chuyển nhẹ vị trí các nhóm chức đặc trưng của HAp và chitosan.

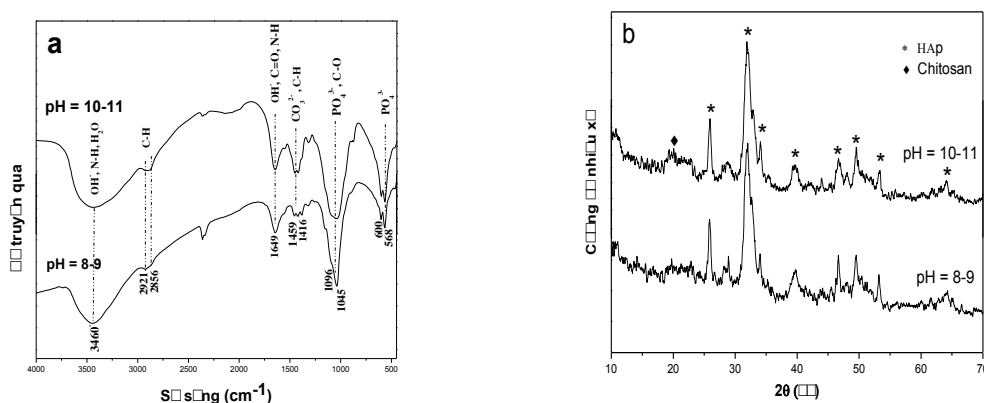
Như vậy, để thu được n-HAp/ChS đơn pha HAp với tỉ lệ Ca/P trong HAp phù hợp với tỉ lệ Ca/P tính theo công thức phân tử (10/6), chúng tôi chọn tỉ lệ Ca/P ban đầu là 10/6.

2.2.2. Ảnh hưởng của pH

Một trong những yếu tố có ảnh hưởng lớn đến kích thước tinh thể HAp là pH của dung dịch tổng hợp. Giá trị pH ban đầu ảnh hưởng đến sự cân bằng của ion trong dung dịch. Các giá trị pH khác nhau phụ thuộc vào nồng độ ion OH⁻, đây là nguyên nhân làm thay đổi nồng độ của Ca²⁺, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, Nồng độ ion OH⁻ cao có thể thúc đẩy quá trình kết tủa HAp. Chúng tôi tiến hành tổng hợp n-HAp/ChS ở 2 khoảng giá trị pH: 8 - 9 và 10 - 11, kết quả đo IR và X-ray thể hiện trên Hình 3.

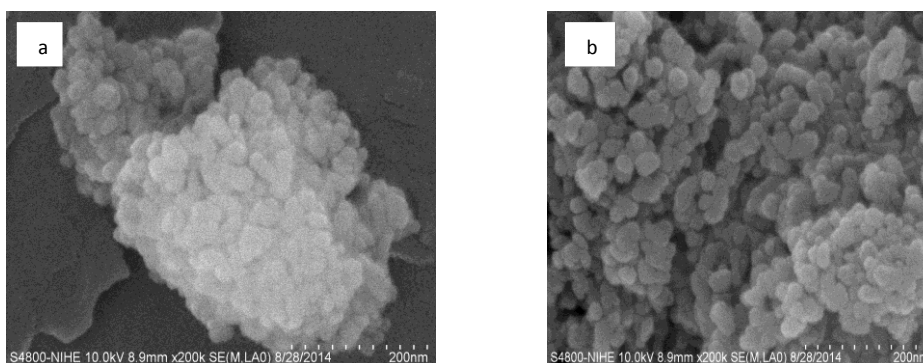
Hình 3a giới thiệu phổ IR của mẫu n-HAp/ChS tổng hợp ở pH = 8 - 9 và 10 - 11. Các phổ có hình dạng tương tự nhau, đều có các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong phân tử HAp và chitosan như đã chỉ ra trong Bảng 2.

Hình 3b giới thiệu giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu n-HAp/ChS tổng hợp được ở hai khoảng giá trị pH khác nhau. Các giản đồ nhiễu xạ này đều có các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể HAp như đã chỉ dẫn trong Bảng 1 và phần vô định hình của chitosan. Từ giản đồ X-ray có thể tính đường kính trung bình của tinh thể HAp trong composit (công thức 2). Khi pH tăng, đường kính tinh thể HAp tăng từ 14,8 đến 17,2 nm (Bảng 3). Kết quả này có thể được giải thích như sau: trong quá trình tổng hợp, có sự hấp phụ ion OH⁻ lên trên bề mặt là điều kiện cần thiết để kết tinh và phát triển tinh thể HAp. Ở giá trị pH thấp, khả năng hấp phụ ion OH⁻ trên bề mặt của phân tử HAp bị hạn chế dẫn đến sự phát triển tinh thể không đồng hướng chiếm ưu thế. Khi pH tăng, khả năng hấp phụ ion OH⁻ tăng dần đến sự phát triển không đồng hướng giảm, tinh thể phát triển định hướng do đó kích thước tinh thể tăng [16].



Hình 3. Phổ IR (a) và giản đồ X-ray (b) của n-HAp/ChS tổng hợp ở 2 khoảng pH khác nhau

Hình 4 giới thiệu hình ảnh SEM của các mẫu tổng hợp ở các pH khác nhau. Hình 4 cho thấy các mẫu có sự co cụm của các tinh thể, điều này thể hiện rõ ở pH = 8 - 9, do các hạt có kích thước nhỏ nên năng lượng bề mặt lớn, để giảm năng lượng bề mặt thì chúng co cụm với nhau để tạo ra các đám lớn hơn. Các hạt nano có dạng hình trụ nhỏ và xốp, với kích thước trung bình khoảng 14 × 25 nm (pH = 8 - 9) và 17 × 30 nm (pH = 10 - 11) (Bảng 3). Từ các kết quả trên cho thấy pH = 10 - 11 là thích hợp hơn cho quá trình tổng hợp n-HAp/ChS.



Hình 4. Hình ảnh SEM của mẫu n-HAp/ChS tổng hợp ở nhiệt độ phòng, tốc độ nhỏ giọt (NH₄)₂HPO₄ 2 mL/phút, ở các pH khác nhau: a. (pH = 8 - 9), b. (pH = 10 - 11)

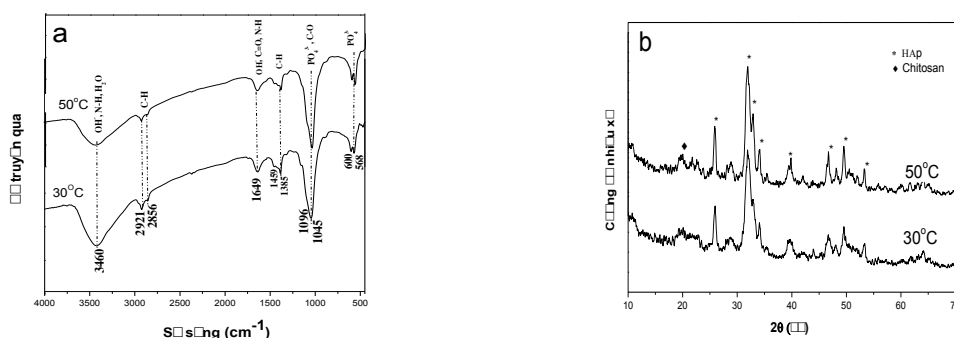
Bảng 3. Kích thước tinh thể của HAp trong composit tính theo XRD và SEM khi tổng hợp n-HAp/ChS ở các pH khác nhau

pH	8 - 9	10 - 11
Đường kính tinh thể HAp theo XRD (nm) (ở góc $2\theta = 25,80^\circ$)	14,8	17,2
Kích thước hạt trung bình theo SEM (nm)	14×25	17×30

2.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tiến hành nghiên cứu tổng hợp n-HAp/ChS ở các nhiệt độ khác nhau: 30 °C (nhiệt độ phòng), 50 °C và 70 °C. Tuy nhiên, tại nhiệt độ 70 °C, chitosan bị biến đổi màu do bị oxi hóa, do đó chúng tôi chỉ nghiên cứu phản ứng ở hai nhiệt độ: 30 °C và 50 °C.

Hình 5 giới thiệu phổ IR (a) và giản đồ X-ray (b) của mẫu n-HAp/ChS tổng hợp ở nhiệt độ 30 °C và 50 °C. Các giản đồ X-ray đều có các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể HAp như đã chỉ ra trong Bảng 1 và phân vô định hình của chitosan. Trên phổ IR xuất hiện các pic đặc trưng cho HAp và chitosan chỉ ra trong Bảng 2. Từ kết quả đo X-ray có thể xác định được đường kính tinh thể HAp trong composit (Bảng 4), kết quả cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 30 °C đến 50 °C thì đường kính tinh thể giảm từ 17,2 nm xuống 15,8 nm, do nhiệt độ tăng, tốc độ tạo sản phẩm tăng nhanh dẫn đến kích thước tinh thể nhỏ hơn. Nhiệt độ không làm ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp n-HAp/ChS. Để thuận tiện trong việc tổng hợp cũng như tiết kiệm nhiệt lượng, nhiệt độ 30 °C được lựa chọn tổng hợp bột n-HAp/ChS.



Hình 5. Phổ IR (a) và giản đồ X-ray (b) của bột n-HAp/ChS tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau

Bảng 4. Đường kính tinh thể HAp và hiệu suất tổng hợp bột n-HAp/ChS ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ tổng hợp	30°C	50°C
Đường kính tinh thể HAp (nm) (ở góc $2\theta = 25,8^\circ$)	17,2	15,8
H (%)	97,75	97,77

3. Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công bột n-HAp/ChS bằng phương pháp kết tủa hóa học với kích thước hạt trung bình 17×30 nm. Chitosan đi vào cấu trúc mạng của HAp. Bột n-HAp/ChS có cấu trúc xốp, kích thước nano có khả năng ứng dụng để xử lí flo và một số kim loại nặng trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Thomas J. Webster, Elizabeth A. Massa-Schlueter, Jennifer L. Smith, Elliot B. Slamovich, 2004. *Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations*, Biomaterials 25, pp. 2111-2121.
- [2] Samar J. Kalita, Himesh A. Bhatt, 2007. *Nanocrystalline hydroxyapatite doped with magnesium and zinc: Synthesis and characterization*. Materials Science and Engineering C 27, pp. 837-848.

- [3] Phạm Thị Thu Trang, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh, 2013. *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng hóa lí của nano hydroxyapatit pha tạp magie*. Tạp chí hóa học T.51(2C), Tr. 876-881.
- [4] Neha Gupta, Atul K. Kushwaha, M. C. Chattopadhiaya, 2012. *Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Volume 43(1), 125-131.
- [5] Mahamudur Islam, Prakash Chandra Mishra, Rajkishore Patel, 2011. *Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites*. Journal of Hazardous Materials 189, pp. 755-763.
- [6] Majid Aliabadi, Mohammad Irani, Jabir Ismaeili, Saeed Najafzadeh, 2013. *Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, In Press, Corrected Proof, Available online 30 May.
- [7] C. Sairam Sundaram, Natrayasamy Viswanathan, S. Meenakshi, 2009. *Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite*. Journal of Hazardous Materials, 172, pp. 147-151.
- [8] Zhengjie Liu, Lei Chen, Zengchao Zhang, Yueyun Li, Yunhui Dong, Yubing Sun, 2013. *Synthesis of multi-walled carbon nanotube-hydroxyapatite composites and its application in the sorption of Co(II) from aqueous solutions*. Journal of Molecular Liquids, Volume 179, pp. 46-53.
- [9] Nguyễn Hữu Phú, 2006. *Hóa lí và Hóa keo*. Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [10] Tiêu chuẩn NIST SRM 2910a.
- [11] A. Antonakos, E. Liarokapis and T. Leventouri, 2007. *Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites*. Biomaterials 28(19), pp. 3043-3054.
- [12] D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, 2012. *A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel*. Surface and Coatings Technology 206(11-12), pp. 2859-2869.
- [13] M. Falk, Spectrochim, 1984. *The frequency of the H-O-H bending fundamental in solids and liquids*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 40(1), pp. 43-48
- [14] G. N. Kousalya, Muniyappan Rajiv Gandhi, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi, 2010. *Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hibrid biocomposites for the removal of Fe(III)*. Carbohydrate Polymers, Volume 82(3), pp. 594-599.
- [15] Fei Chen, Zhou-Cheng Wang, Chang-Jian Lin, 2002. *Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials*. Materials Letters 57, pp. 858-861.
- [16] Tianyuan Ma, Zhiguo Xia, Libing Liao, 2011. *Effect of reaction systems and surfactant additives on the morphology evolution of hydroxyapatite nanorods obtained via a hydrothermal route*. Applied Surface Science 257, pp. 4384-4388.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite powder

Hydroxyapatite/chitosan nanocomposite powder (*n*-HAp/ChS) was synthesized using the chemical precipitation method with 0.5 M Ca(NO₃)₂, 0.3 M (NH₄)₂HPO₄ in water and a 5% chitosan/2% acetic acid solution, with the pH controlled using a 28% NH₃ solution. IR spectra, XRD and SEM were performed to study the characterization of the *n*-HAp/ChS powder. The effect of factors was investigated and the analytical results show that optimal conditions for synthesizing *n*-HAp/ChS powder: an initial Ca/P ratio 10/6, and a pH of 10 - 11 at room temperature (30 °C). Reaction efficiency was 98%. The obtained *n*-HAp/ChS powder had characteristic peaks of HAp and chitosan, a cylindrical shape, and an average size of about 17 × 30 nm.

Keywords: Hydroxyapatite/chitosan nanocomposite, chemical precipitation.