

سنتر نانوذرات کلسیم اکسید از ضایعات استخوان ماهی مرکب سواحل خلیج فارس و بررسی خصوصیات

ترمولومینسانس آن در پرتوهای گاما

محسن محرابی^{*}، سونیا کرمی^۱، کوثر کهزادی^۱، حسین پرواز^۲، فرزاد بیات مستعلی نژاد^۳ و فریبا هوایی^۴

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران.

^۲نیروگاه اتمی بوشهر، معاونت ایمنی، بوشهر، ایران.

^۳گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران.

^۴دانشکده مهندسی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران.

^{*}بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، گروه فیزیک. کدپستی: ۷۵۱۶۹۱۳۸۱۷.

پست الکترونیکی: m.mehrabi@pgu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش ضایعات استخوان ماهی مرکب، از سواحل خلیج فارس جمع آوری شده است و پس از شستشو و خالص سازی، نانوذرات کربنات کلسیم خالص توسط فرآیند آسیاب مکانیکی و سپس نانوذرات کلسیم اکسید از کلسینه کردن نانوذرات کربنات کلسیم در کوره سنتز شده است. ساختار و شکل و اندازه نانوذرات به دست آمده به وسیله الگوی پراش پرتوایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته اند و با استفاده از روش ویلیامسون-هال اندازه تقریبی ۶۸ نانومتر برای نانوبلورکها به دست آمده که با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هم خوانی دارد. نانوذرات به وسیله تابش های متفاوت از پرتو گاما به وسیله چشمه ^{60}Co مورد تابش قرار گرفته اند و رفتار ترمولومینسانس آن ها در برابر پرتوهای گاما مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که نانوذرات در دزهای بالا نسبت به پرتوهای گاما از خود حساسیت نشان می دهند و در یک بازه ۱ KGy تا ۵ KGy رفتار خطی دارند. نمودار محو شدگی نمونه ها در یک بازه ۳۰ روزه، کاهش ۱۲ درصدی را از خود نشان داده اند.

کلیدواژگان: کربنات کلسیم، استخوان ماهی مرکب، کلسیم اکسید، نانوذرات، ترمولومینسانس، پرتو گاما.

۱. مقدمه

نوری، مغناطیسی و الکتریکی منحصر به فردی به دست آورند [۱-۴]. با توجه به خصوصیات فیزیکی مواد نانو ساختار، خواص نوری آن ها تفاوت زیادی با مواد توده ای دارد. در

کاربرد نانومواد در سال های اخیر به سرعت در حال افزایش است. از مهم ترین ویژگی های نانومواد، نسبت سطح به حجم بسیار بالای آن ها است. چنین موادی می توانند خصوصیات

خاصیت برای اندازه‌گیری پرتوهای یونیزان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در سال‌های گذشته، استفاده از پرتوهای یونیزان در مراکز علمی، پزشکی و صنایع هسته‌ای توسعه‌ی چشم‌گیری داشته است. آشکارسازی پرتوهای یونیزان از نیازهای اصلی این مراکز است. از معروف‌ترین روش‌ها برای آشکارسازی چنین پرتوهایی، روش دزیمتری ترمولومینسانس است [۲۵-۲۲]. در پدیده ترمولومینسانس زمانی که حامل‌های بار آزاد می‌شوند، معمولاً منحنی درخشش یک یا چند قله را نشان می‌دهد.

کلسیم‌اکسید یک فسفر فراوان محیطی هست که به خاطر حساسیت بالای آن به پرتوهای یونیزان برای دزیمتری مناسب است. این مواد دارای خواص ترمولومینسانس بوده و ساختار بلوری آن امکان مطالعه تأثیر پرتوهای یونیزان روی بلورهای استفاده شده در پدیده ترمولومینسانس را فراهم می‌کند. تا کنون مطالعات فراوانی بر روی این ماده صورت پذیرفته است. ناگاباوشانا و همکاران [۲۶]، به بررسی خاصیت ترمولومینسانس کلسیم‌اکسید حاصل از پوسته تخم‌مرغ با دز تابش گاما Gy ۳۰۰ تا Gy ۴۰۰۰ پرداختند. منحنی ترمولومینسانس آن‌ها، دارای دو قله در دماهای ۴۲۴ و ۵۹۷ کلوین بود. قله مشاهده شده در دمای پایین ضعیف بوده و ناشی از تله‌های کم‌عمق (مرکز F) بود و قله قوی‌تر در دمای بالاتر و ناشی از تله‌های پیچیده یا عمیق بود.

در مطالعه باهانگ و همکاران [۲۷]، خواص ترمولومینسانس کلسیم‌اکسید تحت اشعه ماوراء بنفش در دمای اتاق بررسی شد و منحنی‌های درخشش ترمولومینسانس دارای دو قله در ۳۴۴ و ۴۰۵ کلوین بود. بواس و همکاران [۲۸]، نیز خواص ترمولومینسانس ترکیبی از کلسیم‌اکسید دوپه شده با منیزیم را بررسی نمودند و مشخص شد که قله‌های درخشش آن در ۶۵، ۱۸۰ و ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد. در سری تحقیقات دیگر بر روی این نانوذرات، بالو و همکاران [۲۹]

سال‌های اخیر بهره‌گیری از خواص مواد در مقیاس نانو، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. استفاده از این تکنولوژی، نوید بخش فواید و منافعی است که موجب تحولات اساسی در زندگی انسان می‌شود [۶،۵]. کلسیم اکسید، یک ترکیب شیمیایی پرکاربرد است. یکی از منابع سرشار از کلسیم، جانوران دریایی از جمله سرپایانی مانند ماهیان مرکب هستند. کلسیم اکسید، از حرارت دادن کلسیم کربنات موجود در استخوان ماهی مرکب، در یک دمای معین به مقدار قابل توجهی تولید می‌شود [۷-۱۲]. نانوذرات کلسیم اکسید، در مدت زمان کوتاهی به مقدار زیاد تولید می‌شوند.

عصفوری و همکاران [۱۳] با روشی ساده و در زمان کوتاهی از استخوان ماهی مرکب، قادر شدند تا نانوذرات کلسیم کربنات را ساخته و صنعتی سازی آن را در دستور کار خود قرار دهند. این نانوذرات به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی عالی خود، از مورد علاقه‌ترین‌ها در بین نانومواد هستند [۱۵،۱۴]. همچنین در سال ۲۰۱۵، فاتما و همکاران [۱۶] تصفیه فاضلاب صنعتی را به واسطه استخوان ماهی مرکب (کاتلبون) به‌عنوان یک ماده معدنی کربناته مورد بررسی قرار دادند. بعد از انجام شناسایی و آنالیزهای لازم، نتایج قابل قبولی به‌دست آوردند، به این صورت که با اعمال پودر استخوان ماهی مرکب بر روی فاضلاب، میانگین درصد حذف برای COD، TSS، TKN و فلزات سنگین به ترتیب ۹۴، ۹۵، ۸۵ و ۹۵ درصد بود. با توجه به خواص نوری و ساختاری منحصر به فرد کلسیم اکسید، کاربردهای مختلفی مانند دارورسانی در بدن، درمان فتوترمال، تحویل سیناپسی عوامل شیمی‌درمانی و غیره مفید است [۱۸،۱۷].

در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی به خواص ترمولومینسانس نانومواد مختلف اختصاص داده شده است که برخی از ویژگی‌های برجسته‌ای چون حساسیت بالا و اشباع در سطوح دز بسیار بالا را نشان می‌دهد [۲۱-۱۹]. مواد دارای این

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد مورد استفاده

ضایعات استخوان ماهی مرکب از سواحل خلیج فارس جمع آوری شده است. آب دیونیزه، اتانول، اسید نیتریک، همگی با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه و استفاده شده است.

۲.۲. دستگاه‌ها و روش‌های آنالیز

به منظور رسیدن به نانوذرات، استخوان‌های پودر شده درون یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای مدل $4*250$ NAYAR MPM قرار داده شد. جهت بررسی خصوصیات ساختاری و شکل نانوذرات تولیدشده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ZEISS Sigma ۳۰۰ و پراش پرتوایکس مدل Rigaku D-max CIII. پراش کننده پرتوایکس و فیلتر نیکل و تابش $K\alpha$ مس استفاده شده است. همچنین، منحنی تابش ترمولومینسانس نانوذرات با استفاده از دستگاه ترمولومینسانس مدل Harshow-4500 تحت دمای محیط با سرعت $1^\circ C/S$ ثبت شد. پرتوهای گاما با دزهای مختلف و در دمای اتاق به وسیله چشمه ^{60}Co به نمونه‌ها تابانده شده است.

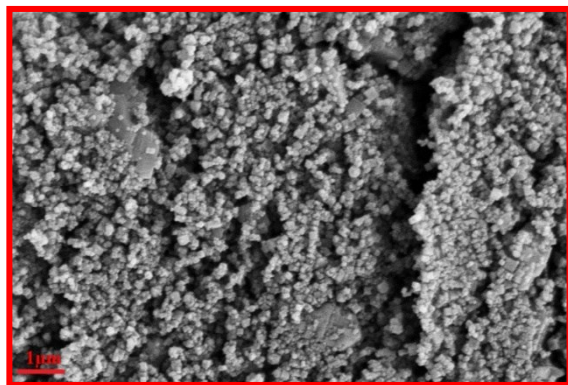
۲.۲. روش ساخت نانوذرات کلسیم اکسید

در این پژوهش از دستگاه آسیاب سیاره‌ای به منظور تولید نانوذرات کلسیم کربنات استفاده شد. ماده اولیه مورد استفاده در این پژوهش ضایعات استخوان ماهی مرکب بومی سواحل خلیج فارس بود که از سواحل بندر بوشهر جمع‌آوری شده است. برای ساخت نانوذرات کلسیم اکسید، در ابتدا استخوان‌های جمع‌آوری شده را چند مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده تا عاری از هرگونه آلودگی شود.

نانوذرات کربنات کلسیم حاصل از پودر استخوان ماهی مرکب را به عنوان یک پیش‌ساز عالی برای ساخت هیدروکسی آپاتیت به دست آوردند. که این مواد ساخته شده با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته و اثر ضد باکتریایی خود، می‌تواند برای کاربردهای ارتوپدی در آینده بسیار مفید باشند. دیگر کاربرد پزشکی این ماده را شاوندی و همکاران [۳۰] مورد بررسی قرار دادند که در طی آن، داربست‌های زیستی را با استفاده از کیتوزان استخوان ماهی مرکب و دیگر مواد ساخته‌اند. پس از شناسایی و آنالیزهای ساختاری لازم اندازه منافذ داربست‌های متخلخل از ۹۰ تا ۲۲۰ میکرومتر به دست آمدند که دارای تخلخل ۷۰ تا ۸۰ درصد بودند. آن‌ها دارای نسبت جذب آب بیش از ۱۰ و تجزیه زیستی کنترل شده در محدوده ۳۰-۴۰٪ نیز بودند.

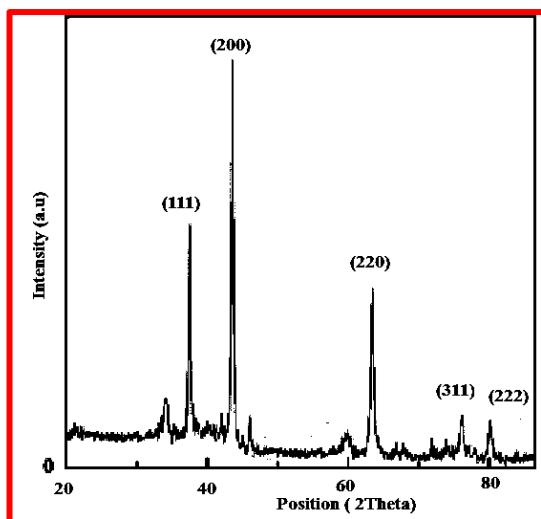
نتایج به دست آمده از آنالیزها نشان می‌دهد که خواص فیزیکی و بیولوژیکی داربست‌های زیستی، آن را به یک ماده زیستی امیدوارکننده برای بازسازی بافت استخوان تبدیل می‌کند. در کاربردهای متنوع دیگری که از استخوان ماهی مرکب استفاده شده، می‌توان به جنبه‌های مهندسی آن اشاره داشت. به عنوان مثال، خدیری و همکاران [۳۱] از نانو پودر اسکلت درونی ماهی مرکب به عنوان جاذب برای استخراج پراکنده میکرو فاز جامد استفاده کردند. در نهایت نتیجه به این صورت بود که ۹۸ درصد از کروم (III) از محلول‌های آبی حذف شدند.

در این مقاله نانوذرات کلسیم اکسید توسط فرآیند کلسینه کردن در کوره با استفاده از منبع استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس ساخته شده است و با کنترل عوامل مؤثر در فرآیند ساخت، به بررسی خاصیت ترمولومینسانس این نانوذرات پرداخته شده است. مطالعات ترمولومینسانس در مورد کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس برای اولین بار در این مطالعه صورت گرفته است.



شکل (۱): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی ساحل خلیج فارس.

ساختار نانوذرات کلسیم اکسید تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، توسط دستگاه III C max -D Rigaku، پراش کننده اشعه ایکس با فیلتر نیکل و تابش $K\alpha$ مس، بررسی گردیده است. همان گونه که شکل ۲ قابل نمایش است، الگوی حاصل، تأیید کننده ساختار کلسیم اکسید است؛ و با ساختار بلوری کلسیم اکسید، با شماره کارت مرجع ۲۳۷۶-۷۷ همخوانی بالایی دارد [۳۲].



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس.

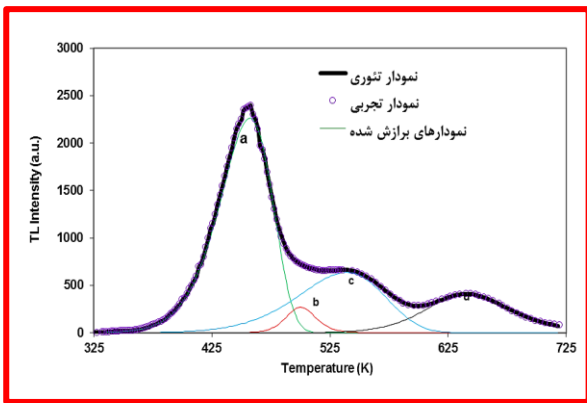
جهت حذف ناخالصی‌ها و پروتئین زدایی پودر استخوان‌ها در ۵۰ میلی لیتر اسید نیتریک با غلظت ۰.۰۱ مولار به مدت دو ساعت در حالی که بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت در دمای اتاق اسیدشویی شده و با آب دیونیزه و اتانول چندین بار شستشو داده شد. سپس استخوان‌ها را به مدت ۲۴ ساعت و تحت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده تا محتوای رطوبت آن‌ها حذف شود. در ادامه استخوان‌ها درون هاون خورده شده و از یک مش ۸۰ میکرومتری عبور داده شد.

در انتها و به منظور رسیدن به نانوذرات کلسیم کربنات، استخوان‌های پودر شده درون یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای مدل ۴*۲۵۰ NAYAR MPM قرار داده شد تا در حضور گوی‌های فلزی با قطر ۱۲ میلی‌متر و با نسبت ده برابری در مقایسه با جرم پودر استخوان ماهی مرکب، با سرعت چرخش ۳۵۰ دور بر دقیقه، سایز این مواد طی مدت زمان ۴ ساعت کاهش یافته و وارد مقیاس نانومتری شود. سپس نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر محیط در کوره کلسینه شدند. پودر نهایی به دست آمده نانوذرات کلسیم اکسید هستند که برای آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار گرفته است.

۳. بحث و نتایج

۱.۳. ساختار و شکل نانوذرات کلسیم اکسید

با انجام این فرایند می‌توان با استفاده از رویکرد بالا به پایین نانوذرات کلسیم اکسید را با اندازه و ساختار بلوری مناسب تولید نمود. تصاویر این نانوذرات که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل گردیده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۳): منحنی تابش ترمولومینسانس ذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس تابش شده با ۵۰۰۰ Gy پرتو گاما.

در معادله ۲، پارامتر k معرف ثابت بولتزمن و پارامتر T نیز نمایانگر دما است.

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E} \quad (3)$$

$$\Delta = \frac{2kT}{E} \quad (4)$$

$$Z_m = 1 + (b - 1)\Delta_m \quad (5)$$

در شکل ۳ و جدول ۱ به ترتیب منحنی برازش تابش ترمولومینسانس نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس و پارامترهای گیراندازی آنها آورده شده است. برازش منحنی تابش نانوذرات نمایانگر چهار قله در دماهای ۴۶۰، ۴۹۲، ۵۴۵ و ۶۴۰ کلوین است و معرف هم‌پوشانی بالای آنها است.

جدول (۱): پارامترهای گیراندازی نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از

استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس.

قله	مرتبۀ سینتیک	شدت بیشینه	دمای بیشینه (کلوین)	انرژی فعال سازی (الکترون ولت)
a	۲/۰	۲۲۰۰	۴۶۰	۱/۰۴
b	۱/۹	۳۸۴	۴۹۲	۰/۸۶
c	۱/۸	۶۵۲	۵۴۵	۰/۷۵
d	۱/۰	۴۰۲	۶۴۰	۱/۲۰

برای تخمین اندازه بلورک نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس می‌توان از روش ویلیامسون-هال که با معادله ۱ نمایش داده شده است؛ استفاده نمود [۳۳].

$$\beta \cos \theta = (\frac{0.189\lambda}{d}) + \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

که در این معادله β پهنای نیمه قله بیشینه برحسب رادیان، θ زاویه ی براگ، λ طول موج، d میانگین اندازه بلورها و ϵ کرنش شبکه است. با ترسیم نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $\epsilon \sin \theta$ و محاسبه عرض از مبدأ نمودار، اندازه بلورها نانوذرات کلسیم اکسید مشخص شده است. با این تفاسیر اندازه بلوری در نانوذرات کلسیم اکسید حاصل از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس ۶۸ نانومتر تخمین زده می‌شود که با تصاویر میکروسکوپ الکترونی همخوانی قابل قبولی دارد.

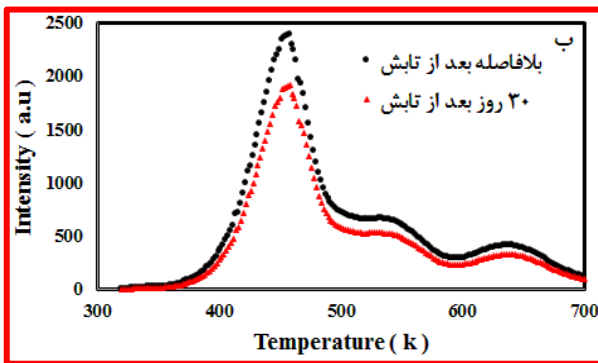
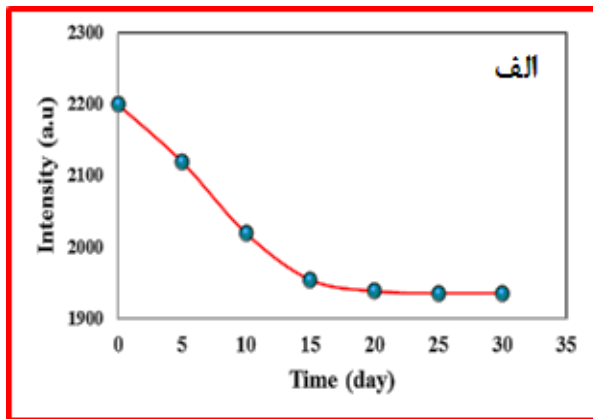
۲.۳. بررسی خواص ترمولومینسانس نانوذرات کلسیم اکسید

در شکل ۳، منحنی تابش ترمولومینسانس نانوذرات کلسیم اکسید ساخته شده از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس که با پرتوگاما (۵۰۰۰ گری) و با استفاده از چشمه (^{60}Co) پرتودهی شده نمایش داده شده است.

از مدل سینتیک مرتبه عام، به منظور تحلیل نقاط اوج ترمولومینسانس و بررسی تقریبی پارامترهای سینتیک نانوذرات، استفاده گردید. در واقع مقادیر انرژی گیراندازی و معیار FOM که بیانگر میزان تطابق قله‌های تجربی و تئوری ۰/۸ درصد است؛ به وسیله یک برنامه کامپیوتری و بر اساس مدل مرتبه عام و معادلات ۲ تا ۵، حاصل گردید [۳۵، ۳۴].

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_m}{T_m}\right) \times [(b - 1)(1 - \Delta) \frac{T^\gamma}{T_m^\gamma} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT} \cdot \frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (2)$$

است. همان‌گونه که شکل ۵ ب نشان می‌دهد، بیشتر محوشدگی مربوط به قله اول است که در دمای کمتری قرار دارد.



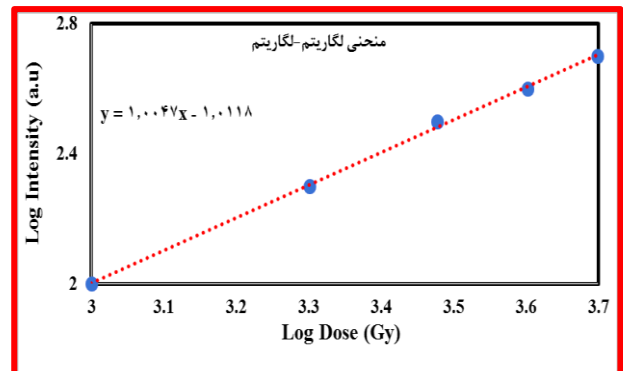
شکل (۵): الف) نمودار محوشدگی (ب) منحنی تابش

ترمولومینسانس نانوذرات کلسیم اکسید ساخته‌شده از استخوان

ماهی مرکب بومی خلیج فارس بعد از ۳۰ روز.

محدوده نانومتر است. علاوه بر این مشخص شد که شکل این نانوذرات به صورت کروی بوده و با استفاده از روش ویلیامسون- هال اندازه بلورهای این نانوذرات ۶۸ نانومتر تعیین شد. نانوذرات کلسیم اکسید ساخته‌شده از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس نسبت پرتوهای گاما به‌خصوص در دزهای بالا، دارای حساسیت بالایی بوده و در یک محدوده وسیع از خود رفتار خطی نشان می‌دهند. علاوه بر این، میزان محوشدگی نانوذرات تولیدشده نسبت به روز اول پرتودهی،

همان‌گونه که در شکل ۴ با ارائه نمودار پاسخ نانوذرات بر پایه لگاریتمی نیز قابل مشاهده است با بررسی تأثیر تابش پرتوگاما از منبع ^{60}Co و با دزهای متفاوت (در محدوده بازه ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ گری)؛ مشخص شد حساسیت نانوذرات اکسید کلسیم در دزهای بالا تابش پرتوگاما نیز قابل نمایش بوده و در بازه مذکور رفتار آن‌ها خطی است.



شکل (۴): نمودار لگاریتمی پاسخ در برابر پرتوگاما برای نانوذرات

کلسیم اکسید ساخته‌شده از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس.

با بررسی محوشدگی نانوذرات تولیدی در یک بازه سی‌روزه، همان‌گونه که در شکل ۵ الف نیز قابل نمایش است؛ مشخص شد که این نانوذرات در این دوره دارای میزان محوشدگی کمی بوده و در طول سی روز حدود ۱۲ درصد کاهش نشان داده

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش به تولید نانوذرات کلسیم اکسید از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس و از مسیر بالا به پایین پرداخته شد. همچنین، خواص ترمولومینسانس این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از الگوی پراش پرتوی ایکس مشخص شد که ساختار نانوذرات کلسیم اکسید ساخته‌شده از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس از نوع اورتورومبیک بلورهای کلسیم اکسید است. با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد که اندازه این نانوذرات در

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی صمیمانه خود را از تمام افرادی که ما را در انجام این پژوهش یاری کرده‌اند اعلام می‌دارند.

دارای کاهش بسیار کم به مقدار ۱۲ درصد است. این ویژگی‌ها نشان‌گر پتانسیل بالای نانوذرات کلسیم‌اکسید ساخته‌شده از استخوان ماهی مرکب بومی خلیج فارس جهت استفاده به‌عنوان یک دزیمتر مناسب به‌منظور آشکارسازی پرتوهای گاما است.

۶. مراجع

1. K. Kohzadi, M. Mehrabi, H. Shirvani, S. Karimi. Laser radiation, CDs and Pd-NPs: three influential factors to enhance the hydrogen storage capacity of porous silicon. *Int. J. Hydrogen Energy* 50 (2024) 464-474.
2. H. Shang-Pan, W. Zhi-Qiang, W. Xiao-Juan, S. Ji-Wen. Optical properties of Cr doped ZnAl₂O₄ nanoparticles with Spinel structure synthesized by hydrothermal method. *Mater. Res. Express.* 7 (1) (2020) 015025.
3. D. Bhattacharya, S. Mukherjee, R. Kumar Mitra, S. K. Ray. Size dependent optical properties of MoS₂ nanoparticles and their photo-catalytic applications. *Nanotechnology* 31 (14) (2020) 145701.
4. B. L. Zhu, C. S. Xie, D. W. Zeng, W. L. Song, A. H. Wang. Investigation of gas sensitivity of Sb-doped ZnO nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 148-153.
5. N. H. Sulimai, R. Abdul Rani, Z. Khusaimi, S. Abdullah, M. J. Salifairus, S. Alrokayan, H. Khan, P. A. Sermon, M. Rusop. Facile synthesis of CaCO₃ and investigation on structural and optical properties of high purity crystalline calcite. *Mater. Sci. Eng. B.* 243 (2019) 78-85.
6. Q. Wang, Q. Song, J. Qiao, X. Zhang, L. Zhang, Z. Song. Good dispersion of hydrophilic nanoscale calcium carbonate particles in nitrile butadiene rubber matrix. *Polymer* 52 (2011) 3496-3502.
7. K. Vijai Anand, M. Reshma, M. Kannan, S. Muthamil Selvan, S. Chaturvedi, A. E. Shalan, K. Govindaraju. Preparation and characterization of calcium oxide nanoparticles from marine molluscan shell waste as nutrient source for plant growth. *J. Nanostruct. Chem.* 11 (2021) 409-422.
8. N. Mahinpey, D. Karami. The preparation of zirconia-stabilized calcium oxide nanoparticles using supercritical drying technique for calcium looping process. *Catalysis Today* 404 (2022) 237-243
9. S. Bano, S. Pillai. Green synthesis of calcium oxide nanoparticles at different calcination temperatures. *World J. Sci. Tech. Sus. Dev.* 17 (3) (2020) 283-295(13).
10. M. Ghiasi, A. Malekzadeh. Synthesis of CaCO₃ nanoparticles via citrate method and sequential preparation of CaO and Ca(OH)₂ nanoparticles. *Cryst. Res. Technol.* 47 (2012) 471-478.
11. L. da Silva Castro, A. G. Barañano, C. J. G. Pinheiro, L. Menini, P. F. Pinheiro. Biodiesel production from cotton oil using heterogeneous CaO catalysts from eggshells prepared at different calcination temperatures. *Green Process Synth.* 8 (2019) 235-244.
12. C. Guo, F. Shao, Y. Zhang, X. Sheng, Y. Dong. Preparation of silver/hydroxyapatite nanoparticles using hydroxyapatite nanoparticles with different calcination temperatures. *Micro & Nano Letters* 7 (9) (2012) 904-906.
13. R. Ahmadi, S. Osfour, R. Azin. Synthesis and characterization of nanoparticles from cuttlebone (sepia pharaonis) of Persian Gulf. *Iran South Med. J.* 21 (2018) 287-296.
14. Y. Abo-zeid, G. R. Williams. The potential anti-infective applications of metal oxide nanoparticles: A systematic review. *Wiley Interdiscip Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 12 (2) (2020) e1592.
15. E. Ferraz, J. A. F. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, F. Rocha. Eggshell waste to produce building lime: Calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications. *Mater Struct.* 51 (2018) 115.
16. F. E. Farghaly, M. M. Ahmed, M. A. Abdel Khalek. Industrial Wastewater Treatment Using Squid Bones as a Carbonate Mineral. *Australian J. Basic Appl. Sci.* 9 (27) (2015) 525-534.
17. R. Canaparo, F. Foglietta, T. Limongi, L. Serpe. Biomedical applications of reactive oxygen species generation by metal nanoparticles. *Materials (Basel).* 14 (1) (2021) 53.
18. S. Ranghar, P. Sirohi, P. Verma, V. Agarwal. Nanoparticle-based drug delivery systems:

- Promising approaches against infections. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 57 (2013) 209-222.
19. N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, F. Djouider. Thermoluminescence and photoluminescence of ZrO_2 nanoparticles. *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 923-928.
 20. M. Mehrabi, M. Zahedifar, S. Hasanloo, K. Kohzadi, H. Nikmanesh, Y. Li. Improving thermoluminescence properties of $Li_2B_4O_7$: Cu nanoparticles by co-doping Mn impurities for gamma dosimetry application. *Eur. Phys. J. Plus* 138 (2023) 584.
 21. M. Mehrabi, M. Zahedifar, E. Sadeghi. Luminescence properties of pure $CaSO_4$ nanoparticles produced by co-precipitation method. *J. Nanostructures* 4 (4) (2014) 425-431.
 22. M. Isik, N. M. Gasanly. Thermoluminescence properties of Al doped ZnO nanoparticles. *Ceram. Int.* 44 (12) (2018) 13929-13933.
 23. L. Grigorjeva, A. Zolotarjovs, S. Y. Sokovnin, D. Millers, K. Smits, V. G. Il'ves. Radioluminescence, thermoluminescence and dosimetric properties of ZnO ceramics. *Ceram. Int.* 43 (8) (2017) 6187-6191.
 24. P. P. Pal, J. Manam, Photoluminescence and thermoluminescence studies of Tb^{3+} doped ZnO nanorods. *Mater. Sci. Eng.: B* 178 (7) (2013) 400-408.
 25. C. Manjunatha, D.V. Sunitha, H. Nagabhushana, M. Nagabhushana, S. C. Sharma, R. P. S. Chakradhar. Combustion synthesis, structural characterization, thermo and photoluminescence studies of $CdSiO_3:Dy^{3+}$ nanophosphor. *Spectrochim Acta A.* 93 (2012) 140-148.
 26. K. R. Nagabhushana, H. S. Loksha, S. Satyanarayana Reddy, D. Prakash, M. Veerabhadraswamy, H. Bhagyalakshmi, J. R. Jayaramaiah. Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. *Radiat. Phys. Chem.* 138 (2017) 54-59.
 27. Y. Jin, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Z. Mou, F. Liang Luminescence properties of a novel orange emission long persistent phosphor $CaO:Sm^{3+}$. *Opt. Commun.* 311 (2013) 266-269.
 28. J. F. Boas, J. R. Pilbrow. Correlation of EPR and thermoluminescence in crystals of highly colored $CaO:Mg$: Involvement of a center containing hydrogen ions. *Phys. Rev. B.* 32 (1985) 12.
 29. S. Balu, M. V. Sundaradoss, S. Andra, J. Jeevanandam. Facile biogenic fabrication of hydroxyapatite nanorods using cuttlefish bone and their bactericidal and biocompatibility study. *Beilstein J. Nanotechnol.* 11 (2020) 285-295.
 30. A. Shavandi, A. E. Bekhit, Z. Sun, M. A. Ali. Bioscaffolds produced from irradiated squid pen and crab chitosan with hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate for bone-tissue engineering. *Int. J. Biol. Macromol.* 93 (Pt B) (2016) 1446-1456.
 31. N. Khedri, Z. Ramezani, N. Rahbar. Fast, green and effective chromium bio-speciation using *Sepia pharaonis* endoskeleton nano-powder. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13 (2016) 2475-2484.
 32. E. E. Khine, D. Koncz-Horvath, F. Kristal, T. Ferenczi, G. Karacs, P. Baumli, G. Kaptay. Synthesis and characterization of calcium oxide nanoparticles for CO_2 capture. *J. Nanopart. Res.* 24 (2022) 139.
 33. G. K. Williamson, W. H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1 (1953) 22-31.
 34. J. M. Gomez-Ros, G. Kitis. Computerized glow curve deconvolution using general and mixed order kinetics. *Radiat. Prot. Dosim.* 101 (2002) 272-282.
 35. H. G. Balian, N. W. Eddy. Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness of-fit of gamma-ray spectra peaks. *Nucl. Instr. Meth.* 145 (1977) 389-393.