

مشخصه‌یابی پوشش‌های بیوپلیمری کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل آهن

شیرین طالب‌نیا^۱، محمدرضا سائری^۱، ابراهیم شریفی^۱ و علی دوست محمدی^۲

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

۲- دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه یورک، تورنتو، کانادا

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۲/۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۵/۱۲)

چکیده- نانوذرات مغناطیسی در گستره وسیعی از زمینه‌های علمی از قبیل سیالات مغناطیسی، کاتالیزورها، بیوتکنولوژی، پزشکی، ذخیره اطلاعات و اصلاح محیط زیست مورد توجه محققان هستند. یکی از این کاربردها مهم آنها درمان پزشکی است. اگرچه نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینلی بعلاوه خواص مغناطیسی مطلوب برای اینگونه کاربردها مناسب هستند، اما عدم زیست‌سازگاری و تمایل به تشکیل آگلومره این نانوذرات در محلول‌های آبی، در این رابطه مشکل ساز است. یک روش مؤثر برای حذف یا به حداقل رساندن این مشکل، استفاده از برخی پوشش‌ها است. در این تحقیق، ابتدا نانوفریت‌های اسپینل آهن (FeFe_2O_4) و همچنین روی (ZnFe_2O_4) به روش هم‌رسوبی معکوس و در حضور گاز نیتروژن سنتز شده و تشکیل فازهای مورد نظر توسط آزمون پراش اشعه ایکس تأیید شد. رفتار مغناطیسی ذرات توسط مغناطیس‌سنج ارتعاشی تعیین شد. همچنین برای تعیین مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و آزمون پراکندگی نور دینامیکی استفاده شد. نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه نشان داد که دو باند U_1 ، U_2 در فرکانس بالا و به ترتیب در $554-578 \text{ cm}^{-1}$ و $368-397 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد که هر دو مشخصه ساختار اسپینل هستند. سپس نانوذرات مغناطیسی فریت آهن توسط پلیمرهای تخریب‌پذیر کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول پوشش داده شدند. بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری و همچنین مشاهده طیف‌های مادون قرمز با تبدیل فوریه از نانوذرات پوشش داده شده، نشان داد که نانوذرات FeFe_2O_4 با مورفولوژی کروی شکل، پوشش‌دهی یکنواختی از پلیمرها بر روی آنها تشکیل شده است.

واژه‌های کلیدی: نانومواد، فریت اسپینل، هم‌رسوبی معکوس، پوشش دادن، کیتوسان، پلی‌اتیلن گلیکول.

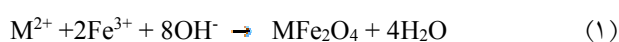
۱- مقدمه

امکان کنترل رهایش داروها و همچنین کاربرد در درمان به روش هایپرترمیا اشاره کرد [۱]. از دیدگاه پزشکی کاربردهای نانوذرات مغناطیسی به‌طور کلی به دو دسته داخل بدنی و خارج بدنی تقسیم‌بندی می‌شوند که هایپرترمیا از مهم‌ترین کاربردهای

از دلایل اهمیت استفاده از نانوذرات در بخش دارورسانی، می‌توان علاوه بر هدایت مقدار زیادی از ماده دارویی به بافت آسیب‌دیده ناشی از نسبت بسیار بالای سطح به حجم آنها،

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: saeri_mohammad@yahoo.com

نرمال ($MgAl_2O_4$) است. بیش از ۱۴۰ اکسید و ۸۰ سولفید در حال حاضر سنتز شده و خواص فیزیکی و شیمیایی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است. تنوع زیاد اسپینل‌ها به دلیل ظرفیت آنها برای ترکیب کاتیون با بارهای مختلف درون ساختار آن است. اسپینل مغناطیسی معمولاً فرمول عمومی $M^{2+}Fe_2O_4$ (یا $MO.Fe_2O_3$) را دارد که کاتیون دو ظرفیتی M می‌تواند Mn، Ni، Fe، Co، Zn، Mg و ... باشد. مهم‌ترین و فراوان‌ترین اسپینل مغناطیسی، اسپینل ذاتی Fe_3O_4 (یا $FeO.Fe_2O_3$) است [۴ و ۵]. با وجود پیشرفت‌های بزرگ تجاری، دانش بنیادی در مورد رفتار مغناطیسی فریت‌های اسپینل ناشناخته بود [۲]. روش سنتز نانومواد مغناطیسی نقش کلیدی در تعیین اندازه و شکل ذرات، توزیع اندازه، شیمی سطح و در نتیجه کاربرد آنها دارد. علاوه بر این، روش سنتز درجه نقص‌های ساختاری و ناخالصی موجود در ذرات و همچنین توزیع چنین نقص‌هایی را تعیین می‌کند. روش‌های سنتزی زیادی برای دستیابی به کنترل مناسب اندازه، شکل، میزان پخش شدگی و خواص مغناطیسی نانوذرات توسعه یافته‌اند که از آن جمله به روش‌های سنتز در فاز جامد، مایع و گاز می‌توان اشاره کرد. روش‌های سنتز در فاز گازی عبارت‌اند از: روش رسوب شیمیایی از بخار، روش تخلیه قوس، روش پیرولیز لیزری. روش‌های سنتز در فاز مایع عبارت‌اند از: هم رسوبی شیمیایی، روش تجزیه گرمایی، روش سنتزی بر پایه میکرو امولسیون‌ها، روش‌های سل-ژل، روش هیدروترمال تحت فشار بالا، روش سونولیز، روش بر پایه استفاده از امواج ماکروویو و روش‌های زیستی [۶]. هم رسوبی شیمیایی روشی ساده و قابل اجرا برای سنتز نانوذرات مغناطیسی (اکسیدهای فلزی و فریت‌ها) از محلول‌های آبی نمک‌های فلزی است. نانوذرات اکسیدهای آهن و فریت‌ها معمولاً در محیط‌های آبی تشکیل می‌شوند. واکنش شیمیایی آنها می‌تواند به صورت رابطه زیر نوشته شود [۶ و ۷].



در رابطه فوق، M می‌تواند Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Cu^{2+} ، Mg^{2+} ، Zn^{2+} و Ni^{2+} باشد [۵-۷]. مطابق با ترمودینامیک این واکنش،

نوع اول به حساب می‌آید. در روش استفاده از مواد فرومغناطیسی در هایپرترمیا، نانوذرات مغناطیسی را در کنار بافت‌های سرطانی بدن قرار می‌دهند تا در معرض دمای زیاد (تا حدود ۴۴ درجه سلسیوس) این مواد قرار گیرند. منبع این افزایش دما می‌تواند تابش انواع امواج رادیویی، التراسونیک و ... باشد [۲]. امروزه نانوذرات مغناطیسی در صنایع داروسازی، بیولوژیکی و پزشکی به منظور انتقال ترکیبات بیولوژیکی نیز کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. بیومولکول‌ها بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی قرار می‌گیرند و می‌توانند از محیط کمپلکس به سرعت جدا شوند. گسترده‌ای وسیعی از کاربردهای نوع دوم این نانوذرات مغناطیسی در بخش‌های مختلف صنعت است. به عنوان مثال در تهیه رنگ، جوهر، فرمولاسیون لوازم آرایشی، حامل‌های کاتالیست‌ها و همچنین در صنعت کاغذسازی، جداسازی کروماتوگرافی، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها استفاده وسیعی دارند [۲ و ۳].

نانوذرات مغناطیسی فریت با ساختار کریستالی اسپینل یکی از جالب‌ترین و در عین حال پیچیده‌ترین ساختارهای کریستالی سرامیکی هستند. در این ساختار، توزیع کاتیونی بر خواص ماده و خصوصاً خواص مغناطیسی تأثیر به‌سزایی دارد. به همین دلیل، از دیرباز نحوه توزیع کاتیونی در فضاهاى تتراهدرال و اکتاهدرال و همچنین نسبت خواص ماده با توزیع کاتیونی مورد مطالعه قرار گرفته است. اگرچه نحوه توزیع کاتیونی برای پاره‌ای از معروف‌ترین ساختارهای اسپینلی شناسایی شده است، اما هنوز محققین برای بررسی خواص یک ماده کریستالی اسپینل جدید (یا مواد شناخته شده پیشین که به روش جدید سنتز می‌شوند) متوسل به روش‌های مختلف توزیع کاتیونی هستند [۲ و ۴]. فریت یک دسته بزرگ از مواد سرامیکی با خواص مغناطیسی است. این دسته به‌طور عمده از اکسید آهن تشکیل شده است. در ابتدای قرن بیستم، هیلپرت فریت‌های مختلف اسپینل^۱ را با فرمول کلی MFe_2O_4 ($Mn^{2+} = M$)، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Mg^{2+} و Zn^{2+}) سنتز و معرفی نمود [۴]. فریت اسپینل یک گروه عظیم از مواد با همان ساختار مشابه اسپینل

اسید و کیتوسان کاربرد گسترده‌تری دارند. این موضوع به‌علت سازگاری زیستی بیشتر این پلیمرها است [۲]. در این پژوهش از بیوپلیمر زیست تخریب‌پذیر کیتوسان^۲ و پلی‌اتیلن گلیکول^۳ (PEG) بر روی فریت اسپینلی استفاده شده و نهایتاً نانوذرات مغناطیسی فریت روی پوشش داده شده حاصل آمد که دارای هسته مغناطیسی و پوسته زیست تخریب‌پذیر است. کیتوسان ماده اصلی سازنده پوست سخت تنانی مانند خرچنگ و میگو است. این بیوپلیمر به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و آمین نوع اول در ساختار آن، قابلیت واکنش با بسیاری از مواد در کاربردهای گوناگون را دارد [۱۳]. از این پلی ساکارید می‌توان به‌عنوان پوشش نانوذرات مغناطیسی برای رهایش هدفمند دارو استفاده کرد [۱۴]. کیتوسان نه تنها از اکسیدشدن نانوذرات محافظت می‌کند بلکه منجر به ایجاد قابلیت جذب سطحی روی سطوح باردار منفی به دلیل ماهیت پلی الکترولیتی در محیط‌های اسیدی، قابلیت تشکیل ژل، خون‌سازی، سازگاری با سلول و بافت، پایداری حرارتی و شیمیایی، اثرات ضد قارچی و ضد باکتریایی شده و همچنین هزینه کم است و لذا به‌عنوان سطحی برای عامل‌دار کردن بیشتر، با توجه به حضور فراوان گروه‌های آمین، هیدروکسیل و کربوکسیل در بدن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. در واقع، کیتوسان پلی ساکاریدی خطی بوده که از استیل‌زادای کیتین به وجود می‌آید. از سوی دیگر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، یک پلی‌اتر بسیار پرکاربرد با خواص فیزیکی منحصر به فرد در مقایسه با سایر پلیمرهای مصنوعی بوده و یکی از پرکاربردترین بیوپلیمرهایی است که در حوزه دارورسانی استفاده می‌شود [۱۴]. نام‌های دیگر این ترکیب با فرمول عمومی به‌صورت $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ، پلی‌اتیلن اکسید^۴ (PEO) و پلی‌اکسی اتیلن^۵ (POE) هستند. بسته به نوع استفاده آن، طول زنجیره می‌تواند حاوی تعداد کربن‌های متفاوتی باشد. این بیو پلیمر به طور خاص سمیت کمی دارد و از لحاظ ایمنی شناختی به‌صورت دست نخورده از کلیه‌ها و یا مدفوع دفع می‌شود. از سوی دیگر، پیدا کردن بافت هدف توسط نانوذره را تسهیل می‌کند و با افزایش نفوذ نانوذره و آثار نگه‌دارنده موجب

رسوب کامل MFe_2O_4 در گستره pH بین ۸ تا ۱۴ و با نسبت استوکیومتری ۲:۱ (Fe^{3+} / M^{2+}) در محیط عاری از اکسیژن مورد انتظار است.

از طرفی با توجه به عدم زیست‌سازگاری و بی‌ثباتی نانوذرات مغناطیسی در محلول‌های آبی، نمی‌توان آنها را به‌عنوان حامل دارو به‌تنهایی استفاده کرد. روش مؤثر برای حذف یا به حداقل رساندن این مشکل، استفاده از برخی پوشش‌ها است. از سوی دیگر، در غیاب هر پوشش سطحی، نانوذرات مغناطیسی دارای نسبت سطح به حجم بزرگی هستند. بنابراین برای کاهش انرژی سطحی‌شان تجمع می‌یابند و تشکیل کلاسترهای بزرگی را می‌دهند. این موضوع باعث افزایش اندازه‌ی آنها می‌شود. این کلاسترها جاذبه‌های مغناطیسی قوی بین خودشان القا می‌کنند و رفتار فرومغناطیسی از خود نشان می‌دهند. به دلیل نیروی جاذبه بین ذرات، خاصیت مغناطیسی هر ذره تحت تأثیر میدان مغناطیسی ذره مجاور بیشتر می‌شود. در نتیجه خواص تجمعی آنها افزایش می‌یابد [۸]. همه روش‌های محافظتی نانوذرات مغناطیسی یک ساختار هسته-پوسته را نتیجه می‌دهند. در این ساختار نانوذرات بدون پوشش به‌عنوان هسته‌ای هستند که توسط پوسته‌ای از محیط جدا می‌شوند [۸ و ۹]. این پوشش‌های حفاظتی، برای کاربرد در بخش دارورسانی می‌بایست دارای ویژگی‌های خاصی مانند زیست‌سازگاری با بدن موجود زنده، غیرسمی بودن، زیست تخریب‌پذیر بودن و ... باشند. روش‌های استفاده از سورفکتانت‌ها و پلیمرها [۸]، رسوب فلزات قیمتی از قبیل طلا [۱۰]، پوشش دادن سیلیکایی و ایجاد گروه‌های سیلانول در سطح [۸ و ۱۱] و همچنین پوشش دادن با کربن جهت ایجاد پایداری حرارتی بالا نیز بدین منظور [۸ و ۱۲] استفاده می‌شوند. سورفکتانت‌ها و پلیمرها نیز برای اصلاح سطح نانوذرات در طی فرآیند سنتز و یا بعد از آن به‌کار می‌روند. در اینجا دافعه الکترواستاتیکی یا دافعه فضایی باعث پخش نانوذرات می‌شود و آنها را در یک حالت کلئیدی پایدار نگه می‌دارد. در مصارف بیولوژیکی و پزشکی پلیمرهایی مانند دکستران، پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌وینیل الکل، پلی‌آکرلیک

جدول ۱- مواد اولیه استفاده شده برای سنتز نانوفریت روی.

ردیف	نام	فرمول شیمیایی	شرکت
۱	کلرید آهن آبدار III	FeCl ₃ .6H ₂ O	مرک آلمان
۲	کلرید آهن آبدار II	FeCl ₂ .4H ₂ O	مرک آلمان
۳	کلرید روی II	ZnCl ₂	سامچون کره
۴	هیدروکسید سدیم	NaOH	مرک آلمان
۵	روغن پارافین	C _n H _{2n+2}	گرید صنعتی
۶	استون	(CH ₃) ₂ CO	مرک آلمان

افزایش زمان حضور دارو در جریان خون و بدن می‌شود. این مزایا استفاده از PEG را به‌عنوان پوشش نانوذرات مغناطیسی مطلوب کرده است [۱۳].

هدف از انجام این پژوهش بومی‌سازی تولید نانو ذرات مناسب برای مصارف هایپرترمیا بوده است. در این تحقیق، نتایج سنتز، مشخصه‌یابی و تعیین خواص مغناطیسی نانوفریت‌های اسپینل آهن و روی و همچنین پوشش‌دهی توسط پلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول بر روی نانوذرات مغناطیسی اسپینل آهن ارائه شده‌اند.

۲- مواد و روش‌ها

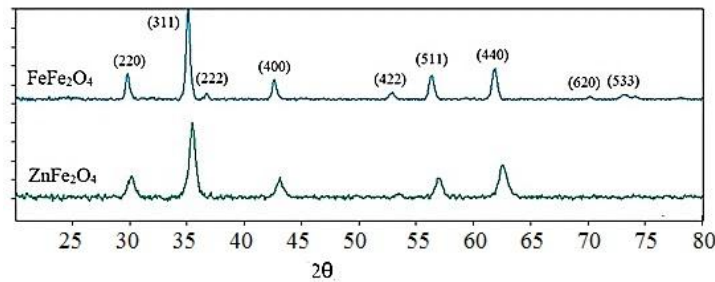
مواد اولیه استفاده شده برای سنتز نانوفریت روی در جدول (۱) آورده شده است. به‌منظور سنتز نانوذرات فریت با استفاده از روش هم رسوبی معکوس، ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر محلول های ۱ M کلریدهای II و ۲ M کلرید آهن III تهیه شدند و سپس این محلول‌ها با هم مخلوط شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم نگه داشته شده‌اند [۵]. برای تهیه محلول هیدروکسید سدیم (محلول ۱ مولار سود حل شده در ۱۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر) از یک بالن سه دهانه غوطه‌ور در روغن پارافین تحت گاز N₂ استفاده شد. سپس محلول حاصل از نمک‌ها فوراً به آن اضافه شده و تحت همزن مغناطیسی با دور یکنواخت ۱۲۰۰ rpm به مدت یک ساعت قرار گرفت. پس از تشکیل رسوب، به کمک آهنربای طی چند مرحله با آب دیونیزه و سپس استون شستو داده شد.

مشخصات مواد اولیه استفاده شده برای پوشش‌دهی نانوفریت آهن در این پژوهش در جدول (۲) آورده شده است. برای پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی آهن با کیتوسان بر اساس روش پژوهشگران قبلی [۱۴]، ابتدا ۰/۸ گرم کیتوسان در ۲۵ درصد وزنی اسید استیک به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. سپس به‌منظور حل شدن کامل کیتوسان در اسید استیک، به مدت ۱۰ دقیقه تحت آلتراسونیک قرار گرفت. پس از آن محلول ۰/۳g نانوذرات فریت آهن حل شده در ۱۰ml آب به آن اضافه گردید. ۱ml از Span#80 نیز به عنوان امولسیفایر به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی با دور یکنواخت ۱۲۰۰ rpm قرار گرفت. در ادامه محلول به مدت ۳۰ دقیقه دیگر التراسونیک شد. در پایان فرایند پوشش دادن و برای از بین بردن ناخالصی از روی سطح نانوذرات مغناطیسی، رسوب حاصل به مدت ۲ ساعت تحت سانتریفیوژ قرار گرفت و سه مرتبه با آب دیونیزه شستشو شد. همچنین به‌منظور پوشش دادن نانوذرات با پلی‌اتیلن گلیکول از روش به‌کار رفته توسط مسعودی و همکارانش [۱۵]، استفاده شد. ابتدا ۰/۳g پلی‌اتیلن گلیکول در ۱۰ml آب توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه با دور یکنواخت ۱۲۰۰rpm حل شد. سپس محلول ۰/۱g نانو ذرات مغناطیسی حل شده در ۱۰ml کم کم به آن اضافه شد. در ادامه به مدت ۲۴ ساعت همزدن با دور یکنواخت ۱۰۰ rpm ادامه یافت. سپس به‌منظور حذف پلیمر اضافی، نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با آهنربای قوی جدا شده و سه بار توسط آب دیونیزه شستشو شد.

برای بررسی خواص و ویژگی‌های نانوفریت‌ها، قسمتی از سوسپانسیون حاصل از سنتز در دمای اتاق خشک و به‌صورت پودر آماده‌سازی شده است. به‌منظور مطالعه ساختاری از آزمون پراش اشعه ایکس^۶ (XRD) توسط دستگاه ساختاری از آزمون پراش اشعه ایکس^۶ PANalytical Company X'Pert PRO MPD با آند دستگاه مس، آنگستروم $\lambda = 1/54060$ و θ در گستره بین ۵-۸۰ درجه و با گام‌های ۰/۰۲ درجه استفاده شد. برای تعیین مورفولوژی نانوذرات مغناطیسی از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^۷

جدول ۲- مواد اولیه استفاده‌شده برای پوشش‌دهی نانوفریت آهن.

ردیف	نام	فرمول شیمیایی	شرکت
۱	کیتوسان	(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n	سیگما آلد ریچ
۲	پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	سامچون کره
۳	استیک اسید	CH ₃ COOH	مرک آلمان
۴	اسپن ۸۰	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	سامچون کره



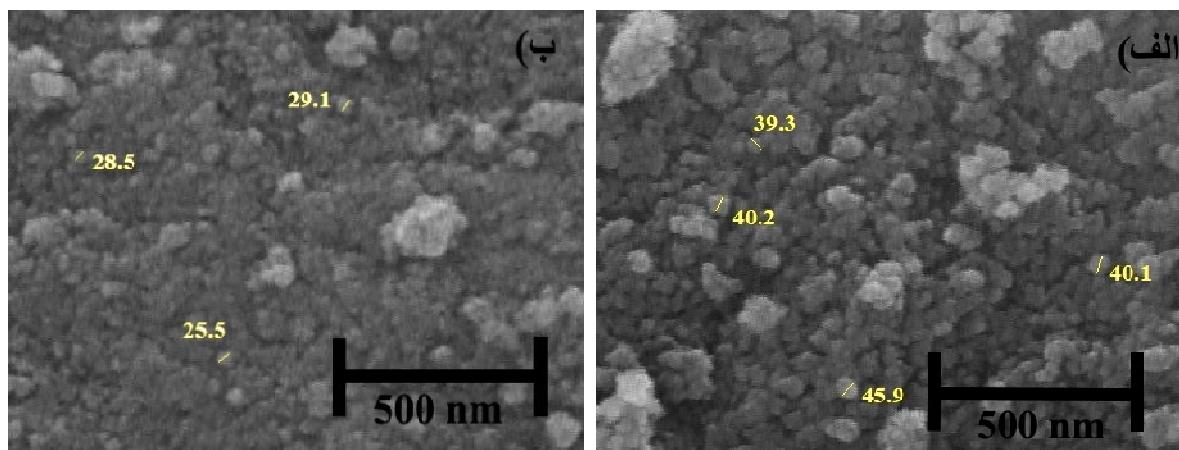
شکل ۱- نتیجه آزمون XRD نانوذرات فریت اسپینل روی و آهن

نتایج و بحث

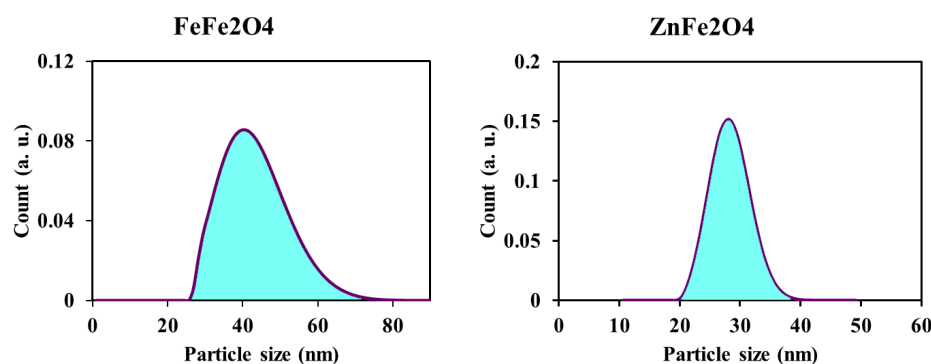
شکل (۱) الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود بر اساس شماره کارت (JCPDS Card No. 019-029)، صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) بر روی طیف‌سنجی برای ساختار Fe₃O₄ مشخص شده‌اند. بر این اساس تقارن سلول واحد نمونه‌ها توسط گروه فضایی Fd-3m قابل توصیف است. تشکیل فاز فریت اسپینل با استفاده از نرم‌افزار Match تأیید می‌شود. بر این اساس تقارن سلول واحد نمونه‌ها توسط گروه فضایی Fd-3m قابل توصیف است. بررسی انجام گرفته به کمک روش تحلیل طیفی ریتولد^{۱۳}، نیز نشان داد که ساختار تک فاز در هر دو الگو وجود دارد [۵].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از نانوذرات سنتز شده به‌دست آمده است. در شکل (۲) این تصاویر نمایش داده شده‌اند و همان‌طوری که دیده می‌شود، نانوذرات سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه ذرات تولیدی نسبتاً یکنواخت هستند. اندازه ذرات استفاده از آزمون اندازه‌گیری لیزری اندازه ذرات، همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری به‌صورت دقیق

(FE-SEM) مدل HITACHI S-4160 استفاده شده است. همچنین آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۸ (FT-IR) توسط دستگاه Perkin elmer spectrum 400 FT-IR spectrometer در محدوده ۱۵۰-۷۰۰ cm⁻¹ انجام شده است. به‌منظور بررسی توزیع اندازه ذرات از آزمون پراکندگی نور دینامیکی^۹ (DLS) استفاده شده است. همچنین از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی^{۱۰} (VSM) ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان در دمای اتاق و حداکثر میدان ۱/۵ تسلا، برای بررسی رفتار مغناطیسی شامل میدان پسماند زدا^{۱۱} (H_c)، مغناطش پسماند (M_r) و مغناطش اشباع^{۱۲} (M_s) استفاده شده است [۱۶]. علاوه بر این و به‌منظور تأیید پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی و بررسی اندازه و مورفولوژی آنها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (مدل CM120 فیلیپس-هلند) با قدرت تفکیک خطی ۲/۵ آنگستروم و ولتاژ کاری ۱۲۰ کیلوولت، استفاده شده است. همچنین جهت مطالعه ساختاری پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی، آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز توسط دستگاه FTIR (مدل ۶۳۰۰ جاسکو - ژاپن) به‌کار گرفته شد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) فریت آهن و (ب) فریت روی.



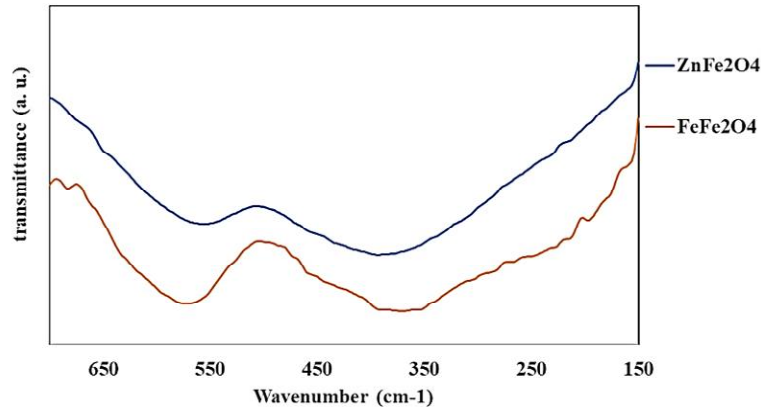
شکل ۳- نمودار پراکندگی اندازه ذرات سنتز شده فریت آهن (الف) و فریت روی (ب) به کمک آزمون اندازه‌گیری لیزری اندازه ذرات.

تعیین کرده است. با توجه به نمودار پراکندگی اندازه ذرات (شکل ۳)، اندازه متوسط ذرات سنتز شده و متوسط توزیع اندازه ذرات فریت آهن و فریت روی سنتز شده به ترتیب به مقدار $42/50$ و $27/17$ نانومتر بر آورد شد.

در آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز موقعیت باندهای جذبی با ترکیب فریت تغییر می‌کند و به روش آماده‌سازی، اندازه ذرات، شعاع کاتیون و جرم اتمی وابسته است. نظریه گروه‌ها^{۱۶} بر اساس محاسبات در زمینه گروه‌های فضایی و تقارن نقطه‌ای^{۱۷} بیان می‌کند که هر فریت اسپینل مکعبی باید چهار باند جذبی فعال مادون قرمز را به ترتیب در U_1 ، U_2 ، U_3 و U_4 نمایش دهد. سه باند جذبی اول به‌طور کلی به علت وجود سایت‌های تتراهدرال و اکتاهدرال هستند، در حالی که باند جذبی چهارم به علت برخی از انواع ارتعاشات

اندازه نانوذرات مشخص شده است. در این تصاویر مناطق که ذرات آگلومره شده‌اند بیشتر به چشم می‌آیند و برخی از اندازه آگلومره‌ها بر روی آنها مشخص شده‌اند.

یکی از روش‌هایی که با استفاده از آن می‌توان توزیع اندازه ذرات را حتی در ابعاد نانو به دست آورد، روش پراکنش نور دینامیکی است که به آن روش طیف‌سنجی همبستگی فوتون^{۱۴} نیز گفته می‌شود [۱۷]. در این روش با اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات و یا به عبارت دیگر، میزان جابه‌جایی ذرات درون محلول پخش‌کننده می‌توان به اندازه آنها پی برد [۱۷ و ۱۸]. در انجام این آزمون با دستگاه اندازه‌گیری لیزری اندازه ذرات عوامل گرانشی و دمای مطلق به نرم‌افزار دستگاه داده شده و دستگاه با محاسبه عامل ضریب نشر انتقالی که با اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات حاصل می‌شود، توزیع اندازه ذرات را



شکل ۴- طیف مادون قرمز فریت‌های اسپینل سنتز شده.

اکتاهدرا ل بر باند جذبی ν_3 تأثیر گذار است [۱۹]. دو گروه جذبی ν_1 ، ν_2 در فرکانس بالا به ترتیب در $578-554\text{cm}^{-1}$ و $397-368\text{cm}^{-1}$ که مشخصه ساختار اسپینل است؛ اتفاق می‌افتد. تفاوت در موقعیت باندهای جذبی ν_1 و ν_2 به علت فاصله پیوند $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ در موقعیت‌های تتراهدرال و اکتاهدرا ل و تأثیر غلظت Fe^{3+} است. روشن است که طول پیوند $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ در سایت A کوتاه‌تر از سایت B است. این اثر بر پایه پیوند کووالانسی بیشتر یون Fe^{3+} در موقعیت‌های A نسبت به موقعیت‌های B تفسیر شده است.

به‌طور کلی نوسانات باندهای جذبی ν_1 و ν_2 با طول پیوند کاتیون-اکسیژن رابطه عکس دارد و افزایش طول پیوند باعث کاهش عدد موجی می‌شود. با توجه به این نکته که کاتیون Fe^{3+} شعاع کمتری نسبت به کاتیون‌های دو ظرفیتی دارد، طول پیوند کاتیون-اکسیژن برای آن مقدار کمتری است. پس نحوه توزیع کاتیونی Fe^{3+} در فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرا ل نقش اصلی در میزان نوسان پیوندهای جذبی ν_1 و ν_2 دارد. به‌طوری که مهاجرت یون‌های Fe^{3+} از سایت تتراهدرال به سمت اکتاهدرا ل باعث تقویت پیوند کاتیون-اکسیژن در فضاهای اکتاهدرا ل و در نتیجه افزایش عدد موج می‌شود. پس انتظار می‌رود با افزایش درصد معکوس بودن اسپینل سیر نزولی مشاهده شود. با توجه به نتایج جدول (۴) مشاهده می‌شود که در ZnFe_2O_4 با وجود توزیع کاتیونی ۵۹٪ عادی و افزایش Fe^{3+} در فضای اکتاهدرا ل دارای عدد موجی ν_2 کمتری نسبت به FeFe_2O_4 است

شبکه‌ای هستند. این باندهای جذب به مشخصه تغییرات ساختاری ناشی از جایگزینی یا ترکیب کاتیون‌های فلزی وابسته‌اند [۵ و ۱۶].

علاوه بر این، بیشتر فریت‌ها با توجه به نحوه توزیع کاتیونی حالت مخلوطی را نشان می‌دهند. بنابراین در هر دو سایت تتراهدرال و اکتاهدرا ل کاتیون‌های $(\text{Fe}^{3+}$ و $\text{Fe}^{2+})$ وجود دارد. بنابراین، چهار نوع حالت E_g ، E_g ، T_2^g و T_2^g را می‌توان مشاهده کرد. جایی که اندیس‌های o و t نشان‌دهنده جابه‌جایی اتمی یون‌های فلزی در اطراف سایت‌های اکتاهدرا ل و تتراهدرال است. به این ترتیب باندهای جذبی برای هر سیستم فریت به صورت رابطه زیر نشان داده می‌شود [۱۶].

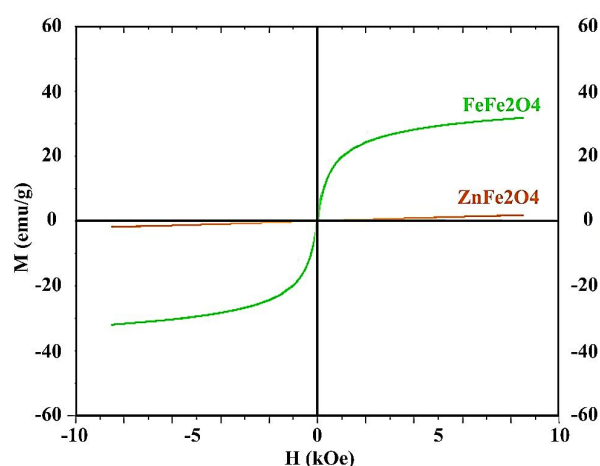
$$\nu_4 (T_2^g) < \nu_3 (T_2^g) < \nu_2 (E_g) < \nu_1 (E_g) \quad (2)$$

باند جذبی ν_1 توسط ارتعاشات کششی از پیوند فلز-اکسیژن در سایت‌های تتراهدرال و باند جذبی ν_2 توسط ارتعاشات فلز-اکسیژن در سایت‌های اکتاهدرا ل ایجاد می‌شود.

طیف مادون قرمز فریت‌های اسپینل سنتز شده و موقعیت باندهای جذبی در شکل (۴) نمایش داده شده اند. باندهای ν_3 و ν_4 با فرکانس ضعیف به ترتیب در $192-180\text{cm}^{-1}$ و 156cm^{-1} اتفاق می‌افتند. فرکانس باند جذبی ν_4 وابسته به جرم کاتیون‌ها در فضای تتراهدرال و برخی از ارتعاشات موجود در این فضاها است. همچنین، موقعیت‌های تقارنی کاتیون‌های کمپلکس و ترجیح کاتیون فلزی دو ظرفیتی در فریت‌های با شبکه اسپینل معکوس یا مخلوط بر قرارگیری در موقعیت‌های

جدول ۴- موقعیت باندهای جذبی، شعاع یونی کاتیون‌ها و توزیع کاتیونی Fe^{3+} در نمونه‌ها.

نمونه	U_1 (cm^{-1})	U_2 (cm^{-1})	U_3 (cm^{-1})	U_4 (cm^{-1})	شعاع یونی در تتراهدرال	توزیع کاتیونی Fe^{3+} در تتراهدرال	توزیع کاتیونی Fe^{3+} در اکتاهدرال
Fe_3O_4	۵۷۰/۳۹	۳۷۳/۱۱	۳۰۶	۲۸۴	۰/۶۴	۰/۷۸	۰/۶۹
$ZnFe_2O_4$	۵۵۴/۹۱	۳۹۲/۹۲	۳۱۲	۲۸۰	۰/۶	۰/۷۴	۰/۴۱



شکل ۵- نمودار هیستریزاس نانوذرات فریت روی و مگنتیت

جدول ۵- مشخصه‌های مغناطیسی محاسبه‌شده نانوذرات

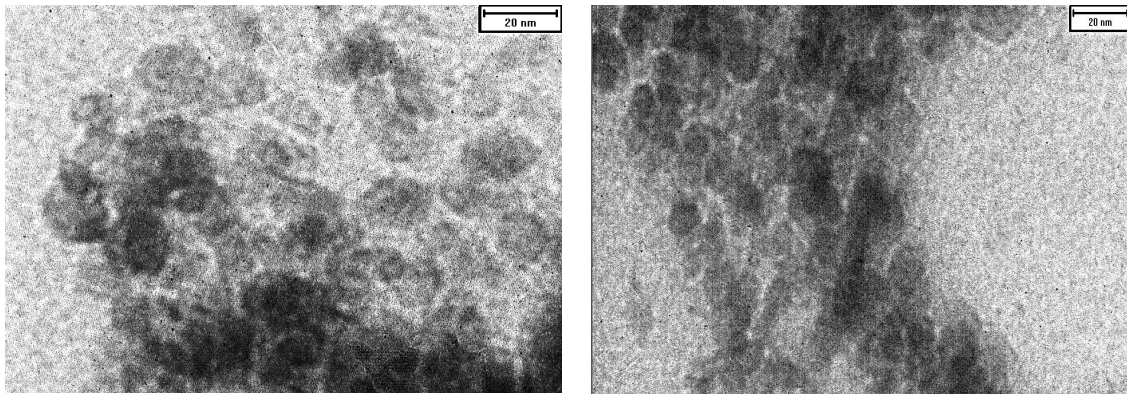
مغناطیسی					
Ms-bulk	Mr/Ms	H_c	M_r	M_s	نمونه
۹۲/۰	۰/۰۱۰۶	۶/۸	۰/۳۹۳	۳۷/۱	Fe_3O_4
۵/۰	۰/۰۰۰۹	۰	۰/۰۰۲	۲/۱	$ZnFe_2O_4$

می‌دهند. کاهش M_s در اندازه‌های کوچک‌تر نانوذرات به اثرات سطح در آنها نسبت داده می‌شود. در سطوح این نانوذرات اسپین‌ها دچار تغییر زاویه و برخی بی‌نظمی‌ها می‌شود که باعث جلوگیری از چرخش هسته از تراز شدن در امتداد جهت میدان می‌شود. این موضوع منجر به کاهش مغناطش اشباع نانوذرات با اندازه کوچک می‌شود [۵، ۱۵، ۱۶]. شایان ذکر است که مغناطش اشباع اثر مستقیم بر نرخ جذب ویژه ذرات $^{2+}$ (SAR) دارد. زیاده‌تر شدن باعث افزایش SAR شده و از این‌رو معمولاً ذرات در زمان کمتری می‌توانند گرمای لازم برای هایپرترمیای فراهم کنند [۱۷].

($FeFe_2O_4=373/11$ و $ZnFe_2O_4=392/92$). علت این موضوع شعاع بزرگ‌تر کاتیون دو ظرفیتی Zn نسبت به Fe در فضای اکتاهدرال است ($Fe=0.70$ و $Zn=0.74$). این شعاع کاتیونی بزرگ‌تر باعث افزایش طول باند کاتیون-اکسیژن و در نتیجه کاهش عدد موجی می‌شود [۵].

حلقه هیستریزاس نانوذرات فریت‌های سنتز شده به دست آمده توسط دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی در شکل (۵) نشان داده شده است. برای استفاده از فریت اسپینی مغناطیسی در زمینه پزشکی بایستی باید داری حداقل مقدار مغناطیس پسماند^{۱۸} باشند تا بتوان این نانوذرات مغناطیسی را به‌طور کامل از محیط زیست جمع‌آوری کرد. بنابراین و برای حل این مسئله بایستی نانوذرات مورد استفاده حتماً از نوع فریت‌های اسپینلی باشد که در دمای اتاق خاصیت سوپرپارامغناطیس از خود نشان دهند. البته باید توجه داشت خاصیت سوپرپارامغناطیسی به شدت تحت تأثیر اندازه دانه است [۴]. در جدول (۵) مقدار دقیق مغناطش اشباع، میدان پسماند زدا و مغناطش پسماند ذکر شده است. مقدار مغناطش اشباع بسته به نوع کاتیون متفاوت است. در هر دو مورد مقادیر داری مغناطش اشباع کمتری نسبت به حالت بالک خود هستند که علت آن اثر اندازه دانه و نحوه توزیع کاتیونی آنها است. اندازه کوچک‌تر باعث ایجاد تعداد کمتر حوزه‌های مغناطیسی تشکیل‌دهنده ذره است.

با توجه به نتایج این پژوهش، چون نانوذرات فریت روی دارای اندازه کوچک‌تر از D_{SPM} (حدود ۲۷ نانومتر)، هستند و دمای انسداد^{۱۹} (T_b) کمتر از دمای اتاق است و انرژی حرارتی تولید شده برای غلبه بر سد انرژی جهت ایجاد رفتار سوپرپارامغناطیس، کافی است. در مقادیر بالاتر از T_b ، مواد فریومغناطیس یا فریومغناطیس پدیده سوپر پارامغناطیس را نشان



ب

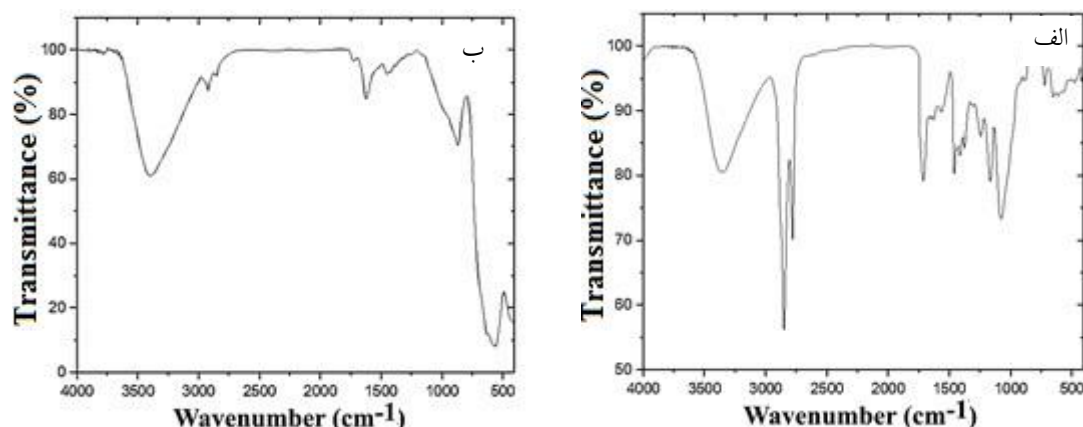
الف

شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوذرات فریت آهن پوشش داده شده با کیتوسان (الف) و پلی‌اتیلن گلیکول (ب).

ذرات با ترکیبات یونی، دافعه‌های الکتروستاتیکی میان دو ذره را هنگام نزدیک شدن به هم افزایش می‌دهد. با این وجود پوشش با مولکول‌های بزرگ از قبیل سورفکتانت‌ها و پلیمرها که زنجیره بلند هیدروکربنی دارند؛ پایداری مؤثرتری را ارائه می‌کنند [۱ و ۱۸]. در این زمینه مواد پلیمری (طبیعی یا سنتزی) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که دارند، بسیار قابل توجه هستند.

طیف مادون قرمز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با بیوپلیمرهای کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. در طیف‌های جذب مادون قرمز نشان داده شده در شکل (۷-الف)، پیک‌های موجود در نواحی 3367 ، 2859 cm^{-1} و 2789 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های ارتعاش کششی NH، OH و CH هستند. همچنین پیک‌های موجود در نواحی 1703 cm^{-1} و 1456 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های NH و OH و پیک موجود در ناحیه 368 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی C=O موجود در ساختار کیتوسان بوده که در طیف مربوط به نمونه پوشش داده شده که توسط سایر محققین [۱۴] نیز دیده می‌شود. پیک ایجاد شده در ناحیه 368 cm^{-1} در نمونه‌های شامل نانوذرات اکسید آهن نیز مربوط به پیوند لرزشی Fe-O موجود در ساختار Fe_3O_4 است. شکل (۷-ب) طیف مادون قرمز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد. با مقایسه طیف ایجاد شده برای این نانو ذرت و طیف به دست آمده

اندازه و ریخت نانوذرات فریت آهن پوشش داده شده با پوشش‌های کیتوسان و پلی‌اتیلن گلیکول توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر مربوط به پوشش‌دهی توسط این بیوپلیمرها در شکل (۶) آورده شده‌اند. با بررسی این تصاویر، صحت و یکنواختی پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی فریت روی، توسط هر دو پلیمر تأیید می‌شود. ضمن اینکه مشاهده شد مورفولوژی ذرات حاصل از پوشش‌دهی با کیتوسان و پلی‌اتیلن به صورت کروی شکل بوده و متوسط اندازه ذرات پوشش داده در حدود ۲۷ نانومتر هستند. با توجه به نیروی جاذبه میان نانوذرات مغناطیسی فریت آهن بدون پوشش، تمایل ذرات به چسبیده شدن به یکدیگر بالا بوده که این امر موجب خوشه‌ای شدن و آگلومره شدن ذرات می‌شود. این در حالیست که در نمونه‌های پوشش داده شده، قرار گرفتن پوشش بر سطح نانوذرات مانع چسبیده شدن ذرات به یکدیگر شده و موجب کاهش اندازه نانوذرات پوشش داده شده می‌شود. منظور از کاهش اندازه ذرات، کاهش اندازه هسته است. زیرا اندازه کلی نانوذرات پوشش داده شده به صورت طبیعی با قرار گرفتن یک لایه خارجی بر سطح آنها افزایش می‌یابد. از طرفی پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات مغناطیسی، نتیجه تعادل میان نیروهای دافعه و جاذبه است. برای پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی، نیروهای دافعه‌ی قوی باید بر نیروی جاذبه مغناطیسی بین ذرات و انرژی بالای سطح غلبه کند. پوشش



شکل ۷- طیف مادون قرمز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با بیوپلیمرهای کیتوسان (الف) و پلی اتیلن گلیکول (ب).

توسط مسعودی و همکارانش [۱۵] موفقیت آمیز بودن عمل پوشش‌دهی و نشست ذرات پلی‌اتیلن گلیکول بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 نیز اثبات می‌شود. در طیف‌های جذب مادون قرمز نشان داده شده در این شکل، پیک‌های موجود در نواحی 2918cm^{-1} و 1452cm^{-1} و OH ، CH و طیف‌های ایجاد شده در نواحی 1377cm^{-1} و 1377cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH موجود در ساختار پلی‌اتیلن گلیکول هستند. شایان ذکر است که براساس یافته‌های انبارسو و همکارانش [۱۹]، اکسید آهن از طریق گروه کربونیل با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) پیوند کوردینانس برقرار می‌کند و این برهمکنش بین PEG و Fe_3O_4 (چون مانع از ایجاد کلوخه در نانو ذرات مغناطیسی می‌شود) لذا به‌نوعی اندازه ذرات را کاهش می‌دهد که می‌تواند در افزایش اثرات سطحی نانوذرات نقش داشته باشد. از طرفی در روش هم‌رسوبی انجام شده بر روی سطح ذرات نانوفریت، گروه‌های هیدروکسیل وجود دارد و به‌دلیل امکان اتصال پوشش‌های پلیمری به این گروه‌های عاملی، امکان پوشش‌دهی فراهم شده است. این موضوع با استفاده از طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه هم قابل بررسی است [۱۷].

در این تحقیق، ابتدا نانوذرات فریت اسپینل با ساختارهای

توسط مسعودی و همکارانش [۱۵] موفقیت آمیز بودن عمل پوشش‌دهی و نشست ذرات پلی‌اتیلن گلیکول بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 نیز اثبات می‌شود. در طیف‌های جذب مادون قرمز نشان داده شده در این شکل، پیک‌های موجود در نواحی 2918cm^{-1} و 1452cm^{-1} و OH ، CH و طیف‌های ایجاد شده در نواحی 1377cm^{-1} و 1377cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH موجود در ساختار پلی‌اتیلن گلیکول هستند. شایان ذکر است که براساس یافته‌های انبارسو و همکارانش [۱۹]، اکسید آهن از طریق گروه کربونیل با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) پیوند کوردینانس برقرار می‌کند و این برهمکنش بین PEG و Fe_3O_4 (چون مانع از ایجاد کلوخه در نانو ذرات مغناطیسی می‌شود) لذا به‌نوعی اندازه ذرات را کاهش می‌دهد که می‌تواند در افزایش اثرات سطحی نانوذرات نقش داشته باشد. از طرفی در روش هم‌رسوبی انجام شده بر روی سطح ذرات نانوفریت، گروه‌های هیدروکسیل وجود دارد و به‌دلیل امکان اتصال پوشش‌های پلیمری به این گروه‌های عاملی، امکان پوشش‌دهی فراهم شده است. این موضوع با استفاده از طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه هم قابل بررسی است [۱۷].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا نانوذرات فریت اسپینل با ساختارهای

تشکر و قدردانی

شهرکرد و همکاری مسئولین آزمایشگاه پروژه گروه مهندسی مواد شهرکرد قدردانی می‌کنند.

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه

واژه‌نامه

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1. Spinel | 11. coercive field |
| 2. Chitosan | 12. saturation magnetization |
| 3. polyethylene glycol | 13. Rietveld refinement |
| 4. polyethylene oxide | 14. Photon correlation spectroscopy |
| 5. polyoxyethylene | 15. Waldron |
| 6. X-Ray Diffraction | 16. group theory |
| 7. field Emission Scanning Electron Microscope | 17. point symmetry |
| 8. Fourier transform infrared | 18. permanent magnetization |
| 9. dynamic laser scattering | 19. blocking temperature |
| 10. vibrating sample magnetometer | 20. specific absorption rates |

مراجع

- Ramnandan, D., Mokhosi, S., Daniels, A., Singh, M. Chitosan, "Polyethylene Glycol and Polyvinyl Alcohol Modified MgFe₂O₄ Ferrite Magnetic Nanoparticles in Doxorubicin Delivery: A Comparative Study In Vitro". *Molecules*, Vol. 26, pp.3893, 2021.
- Mortezaee, K., Narmani A., Salehi, M., Bagheri, H., Farhood, B., Haghi-Aminjan, H., Najafi, M., "Synergic effects of nanoparticles-mediated hyperthermia in radiotherapy/chemotherapy of cancer", *Life Sci.*, Vol. 269, pp. 119020, 2021.
- Galvão, W. S., Neto, D. M., Freire, R. M. and Fechine, P., "Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications," *Solid State Phenomena*, Vol. 241, pp. 139–176, 2015.
- Bliley J. M. and Marra, K. G. "Polymeric Biomaterials as Tissue Scaffolds," *Stem Cell Biology and Tissue Engineering in Dental Sciences*, pp. 149–161, 2015.
- Talebniya, S., Sharifi, I., Saeri, M.R. and Doostmohammadi A., "Study of Cation Distribution and Magnetic Properties of MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Zn, Mn, and Cu) Nanoparticles," *J Supercond Nov. Magn.*, Vol. 35, pp. 899–908, 2022.
- Néel, L., "Theory of Magnetic Dragging of Massive Substances in the Rayleigh Domain" *J. Phys. Radium*, Vol. 11, pp. 49–61, 1950.
- Faraji, M. and Yamini, Y., "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications," *J.the Iranian Chem. Soc.*, No. 1, pp. 1–37, 2010.
- Mody, V. V., Cox, A., Shah, S. Singh, A., Bevins, W. and Parihar, H., "Magnetic Nanoparticle Drug Delivery Systems for Targeting Tumor," *Applied Nanoscience*, Vol. 4, No. 4, pp. 385–392, Apr. 2013.
- Hamley, I. W., "Nanotechnology with Soft Materials," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 42, No. 15, pp. 1692–1712, 2003.
- Núñez, N. O., Tartaj, P., Morales, M. P., Bonville, P. and Serna, C. J., "Yttria-Coated FeCo Magnetic Nanoneedles," *Chemistry of Materials*, Vol. 16 (16), pp. 3119–3124, 2004.
- Shah, P. S., Hanrath, T. Johnston, K. P. and Korgel, B. A., "Nanocrystal and Nanowire Synthesis and Dispersibility in Supercritical Fluids," *Chem. Inform.*, Vol. 35, No. 40, May 2004.
- Cho, S.-J. , Idrobo, J.-C. Olamit, J. Liu, K., Browning, N. D. and Kauzlarich, S. M. "Growth Mechanisms and Oxidation Resistance of Gold-Coated Iron Nanoparticles," *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 12, pp. 3181–3186, 2005.
- Deng, Y.-H., Wang, C.-C., Hu, J.-H., Yang, W.-L. and Fu, S.-K., "Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles Via Sol-Gel Approach," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 262, No. 1-3, pp. 87–93, 2005.
- Zhou, Y.-T., Nie, H.-L. Branford-White C., He, Z.-Y. and Zhu, L.-M., "Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Modified With A-Ketoglutaric Acid," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 330, No. 1, pp. 29–37, 2009.
- Masoudi, A., Madaah Hosseini, H.R. Shokrgozar, M.A., Ahmadi, R. Oghabian, M.A., "The Effect of Poly (Ethylene Glycol) Coating on Colloidal Stability of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential MRI Contrast Agent", *Inter. J Pharma.*, Vol. 433, pp. 129-141, 2012.
- Prasad, B. V., Ramesh, K. V, and Srinivas A.,

- “Structural and Magnetic Studies of Nano-crystalline Ferrites MFe_2O_4 (M= Zn, Ni, Cu, and Co) Synthesized Via Citrate Gel Autocombustion Method,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, Vol. 30, No. 12, pp. 3523–3535, 2017.
17. Xu, R., Particle Characterization: Light Scattering Methods, vol. 13. Springer Science & Business Media, 2001.
18. Bootz, A. Vogel, V. Schubert, D. and Kreuter, J. “Comparison of Scanning Electron Microscopy, Dynamic Light Scattering and Analytical Ultracentrifugation for The Sizing of Poly (Butyl Cyanoacrylate) Nanoparticles,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, Vol. 57 (2), pp. 369-375. 2004.
19. Gherca, D. Pui, A. Cornei N., Cojocariu, A. Nica, V. and Caltun, O. “Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of MFe_2O_4 (M= Co, Mg, Mn, Ni) Nanoparticles using Ricin Oil as a Capping Agent” *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 324, No. 22, pp. 3906–3.
20. Anbarasu, M., Anandan, M., Chinnasamy, E., Gopinath, V., Balamurugan, K., “Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol (PEG) Coated Fe_3O_4 Nanoparticles by Chemical coprecipitation Method for Biomedical Applications”, *Spectrochim. Acta A: Mol. and Biomol. Spectrosc.*, Vol. 135, pp. 536-539, 2015.
21. Sharifi, I., Shokrollahi, H., & Amiri, S. “Ferrite-based Magnetic Nanofluids used in Hyperthermia Applications”. *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 324(6), pp.903–915, 2012.

CHARACTERIZATION OF CHITOSAN AND POLYETHYLENE GLYCOL BIOPOLYMERS COATINGS ON MAGNETIC SPINEL FeFe_2O_4 NANOPARTICLES

Sh. Talebniya¹, M. R. Saeri^{1*}, I. Sharifi¹ and A. Doostmohammadi²

¹ Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

² Department of Mechanical Engineering, Lassonde School of Engineering, York University, Toronto, Canada

(Received: 26 February 2022; Accepted: 3 August 2022)

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles are of interest in various research fields such as magnetic fluids, catalysts, biotechnology, medicine, information storage, and environmental issues. However, spinel ferrite magnetic nanoparticles with proper magnetic properties could not be used alone in these applications because of their lack of biocompatibility and instability in aqueous solutions. Surface coating is an effective strategy to eliminate or minimize this issue. In this study, FeFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 spinel ferrites were synthesized using the reverse co-precipitation method under a nitrogen gas atmosphere. The magnetic behavior of the particles, determined by a vibrating magnetometer (VSM) showed the saturation magnet (M_s) values of the FeFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 spinel. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra showed two high-frequency bands ν_1 and ν_2 at about 554-578 and 368-397 cm^{-1} , respectively, which were related to the spinel structure. Finally, the synthesized FeFe_2O_4 nanoparticles were coated with chitosan and polyethylene glycol (PEG) biopolymers. The TEM and FTIR analysis indicated that the magnetic nanoparticles were uniformly coated by the biopolymers.

Keywords: Nanomaterials; Spinel ferrite; Reverse co-precipitation method; Coating; Chitosan; Polyethylene glycol.

1. INTRODUCTION

Nowadays, Magnetic Nanoparticles (MNPs) are increasingly used in biomedical applications such as magnetic hyperthermia, magnetic resonance imaging (MRI), contrast enhancements, and drug delivery systems [1]. Hyperthermia, as an adjuvant therapeutic modality for cancer, refers to the artificial increment in tissue temperature to 40–44°C [2]. In recent years, ferrites containing divalent cations other than Zn such as Co, Ni, Fe, Mn, and Mg are widely investigated for their possible applications to find out newer agents with optimum magnetic and structural properties [3]. Although iron oxide NPs possess several advantages, there are shortcomings to their extensive use as drug delivery vehicles, because of their poor colloidal stability under hydrophilic conditions and the need to protect them from degradation. There are various reports in the literature that describe the surface coatings of MNPs using starch, chitosan, polyvinyl alcohol,

PEG, oleic acid and lauric acid, etc. PEG is nontoxic and its attachment with nanoparticles provides a great biocompatible and protective surface. [1, 3-5]. The aim of this study was to produce nanoparticles suitable for hyperthermia applications, using available local materials and equipment. In this paper, the results of synthesis, and characterization of iron and zinc spinel nanofrits as well as coated Fe_3O_4 NPs (with chitosan and PEG biopolymers) were presented.

2. MATERIALS AND METHODS

Analytical grades of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and ZnCl_2 were used as raw materials. Spinel nanoparticles with the general formula of MFe_2O_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ and Zn^{2+}) were synthesized by the reverse co-precipitation method, following the technique presented in [4]. Then, MNPs were characterized, using, TEM, and FTIR methods. Furthermore, the magnetic properties were studied by VSM (MDKB (Meghnatis Daghigh Kavir Co., Iran) As-synthesized ZnFe_2O_4 nanoparticles were

*: saeri_mohammad@yahoo.com

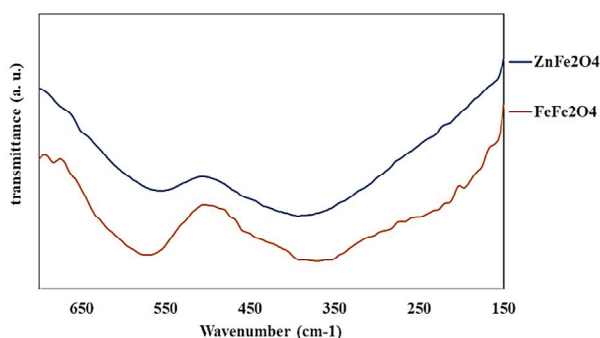


Fig. 1. FT-IR spectra of the synthesized nanoparticles

encapsulated by chitosan and PEG biopolymers at room temperature following the technique presented in [14] and [15], respectively. The TEM and FTIR analyses were used to study the coated MNPs.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD and SEM studies clearly revealed the spinel structure for both FeFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 composition. The characterization results were described elsewhere [4]. The infrared spectra of spinel ferrites MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}$ and Zn) showed two high-frequency bands (ν_1 and ν_2) at a range of around $578\text{--}554\text{ cm}^{-1}$ and $397\text{--}368\text{ cm}^{-1}$, which were the characteristic peaks of the spinel structure (see Fig. 1). The tetrahedral site of the zinc ferrite sample was filled with 59% Zn^{2+} , leading to an increase in the length of the cation-oxygen bond. As a result, the cation-oxygen bond was weakened and ν_1 was reduced (from 570.39 to 554.91 cm^{-1}). In the ν_2 band, increasing the radius of divalent cations in octahedral spaces increased the length of the cation-oxygen bond followed by an increase in the wavenumber (from 373.11 to 392.92 cm^{-1}). As well, for the zinc samples, the Fe^{3+} ions strengthened the metal-oxygen bond in the octahedral site, which had a positive effect on increasing the wavenumber [4, 7].

The M-H of the spinel nanoparticles with magnetic properties were prepared with different doped elements (Fig. 2). The MS values of FeFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 samples were 2.11 and 37.1 emu/g, respectively. The saturation magnet (M_s) values depended on the M^{2+} cations and also the particle size [4, 7]. Decreasing the size of particles reduced the magnetic properties compared with the bulk state. Bulk zinc ferrite had zero magnetic moment due to the lack of free electrons in the Zn^{2+} and Fe^{3+} magnetic moment was canceled by

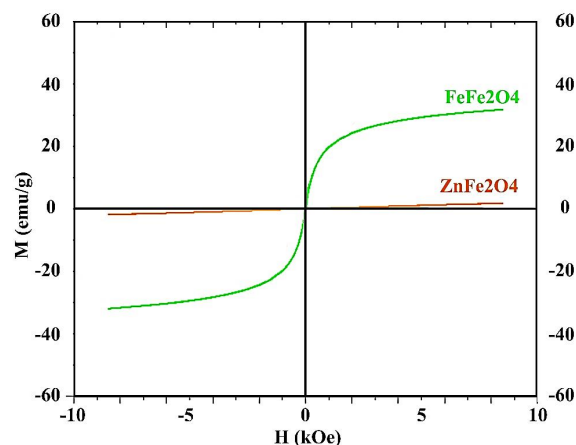


Fig. 2 M-H curves of the synthesized samples

the spin directions, but zinc ferrite nanoparticles had a very low magnetic moment due to the cation distribution [5-7].

The TEM images of the coated nanoparticles are shown in Fig. 3, confirming the uniformity of the coatings on the MNPs. Both particles showed spherical morphology with an average size of 27 nm.

The FTIR spectra of MNPs coated with chitosan and PEG are shown in Fig. 4. Compared to Fig. 3, the new characteristic bands of chitosan and PEG were characterized. This result was similarly reported by Zhou et al. [5] and Masoudi et al. [4].

4. CONCLUSION

Although iron ferrite nanoparticles are larger than zinc ferrite nanoparticles, based on the results of weak magnetization of zinc nanoferrite compared to iron nanoparticles, these nanoparticles are more suitable for use in hyperthermia. Also, the results of the TEM study showed that the chitosan and polyethylene glycol coating of these nanoparticles are uniform.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors appreciate the financial support of the Vice Chancellor for Research of Shahrekord University and the cooperation of the project laboratory officials of the Department of Materials Engineering of Shahrekord.

CONFLICT OF INTERESTS

In connection with the publication of the presented article, they have completely avoided publishing ethics, including plagiarism, misbehavior, data forgery, or duplicate submission and publication.

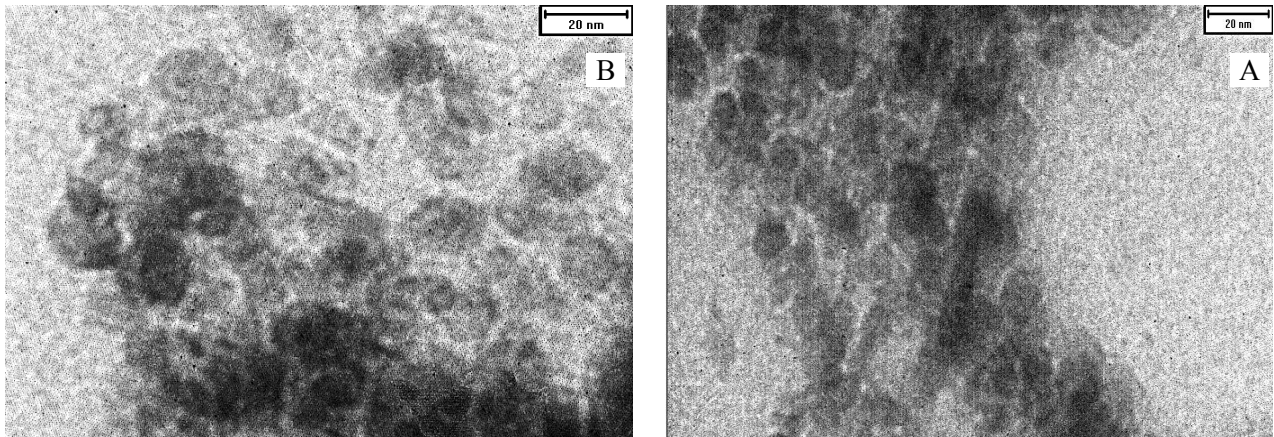


Fig. 3. TEM images FeFe₂O₃ nanoparticles coated with chitosan (A) and PEG (B).

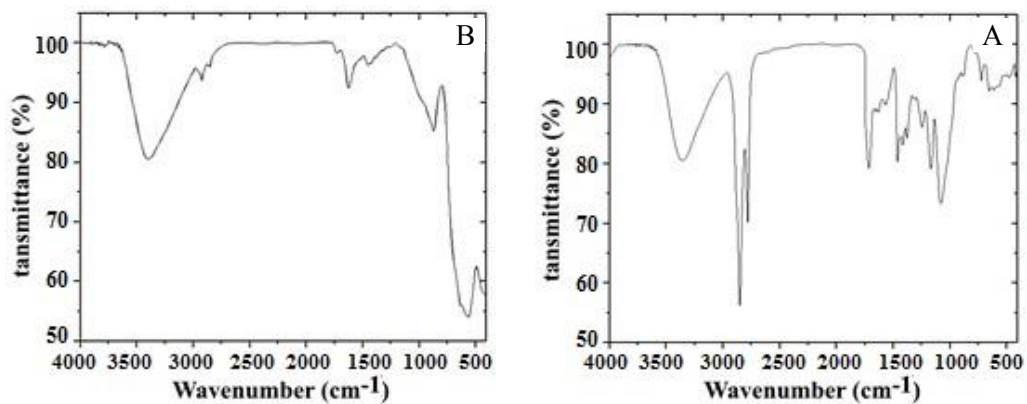


Fig. 4. FTIR spectra of chitosan (A) and PEG (B) coated FeFe₂O₃ nanoparticles.

REFERENCES

- Ramnandan, D., Mokhosi, S., Daniels, A., Singh, M. Chitosan, Polyethylene Glycol and Polyvinyl Alcohol Modified MgFe₂O₄ Ferrite Magnetic Nanoparticles in Doxorubicin Delivery: A Comparative Study In Vitro. *Molecules*, Vol. 26, pp.3893, 2021.
- Mortezaee, K., Narmani A., Salehi, M., Bagheri, H., Farhood, B., Haghi-Aminjan, H., Najafi, M., Synergic effects of nanoparticles-mediated hyperthermia in radiotherapy/chemotherapy of cancer, *Life Sci.*, Vol. 269, pp. 119020, 2021.
- Galvão, W. S., Neto, D. M., Freire, R. M. and Fechine, P., "Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications," *Solid State Phenom.*, Vol. 241, pp. 139–176, 2015.
- Talebniya, S., Sharifi, I., Saeri, M.R. and Doostmohammadi A., "Study of Cation Distribution and Magnetic Properties of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Zn, Mn, and Cu) Nanoparticles," *J Supercond Nov. Magn.*, Vol. 35, pp. 899–908, 2022.
- Zhou, Y.-T., Nie, H.-L. Branford-White C., He, Z.-Y. and Zhu, L.-M., "Removal of Cu²⁺ from Aqueous Solution by Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Modified With A-Ketoglutaric Acid," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 330, No. 1, pp. 29–37, 2009.
- Masoudi, A., Madaah Hosseini, H.R. Shokrgozar, M.A., Ahmadi, R. Oghabian, M.A., "The Effect of Poly (Ethylene Glycol) Coating on Colloidal Stability of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential MRI Contrast Agent", *Int. J Pharma.*, Vol. 433, pp. 129-141, 2012.
- Prasad, B. V., Ramesh, K. V, and Srinivas A., "Structural and Magnetic Studies of Nanocrystalline Ferrites MFe₂O₄ (M= Zn, Ni, Cu, and Co) Synthesized Via Citrate Gel Auto Combustion Method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, Vol. 30, No. 12, pp. 3523–3535, 2017.