

# دراسة وتشخيص الجسيمات النانوية فائقة المغناطيسية المغلفة ببوليمر الكايتوسان (SPIONs-CS).

رقية محمود خلف<sup>1\*</sup>، حسين صالح أكبر<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup> قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

\*الباحث المسؤول: roonqalifaisal@gmail.com

## المخلص

تم دراسة وتشخيص الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد فائق المغناطيسية غير المغلف (SPIONs) والمغلف ببوليمر الكايتوسان (SPIONs-CS)، مع الاخذ بنظر الاعتبار اهمية هذه المواد في مجالات مختلفة من التطبيقات البيو كيميائية والطبية الحيوية بسبب خصائصها الكيميائية والفيزيائية المميزة، في هذه الدراسة تم تصنيع جزيئات اوكسيد الحديد النانوية غير المغلفة (SPIONs) والمغلفة ببوليمر الكايتوسان (SPIONs-CS) باستخدام طريقة الترسيب المشترك Co-precipitations باعتبارها الطريقة الكيميائية الاكثر استخداما لأعداد هذه الجسيمات للتطبيقات البيولوجية، حيث استند تصنيع الجسيمات النانوية الى ترسيب هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لأملاح الحديد  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  في محلول مائي باستخدام سترات الصوديوم كمادة خافضة للتوتر السطحي داخل نظام مغلق، تم استخدام طريقة التغليف اثناء التحضير *In situ method*، يتم التحكم بدقة في حجم واستقرار الجسيمات النانوية للمغنتايت (Magnetite)  $Fe_3O_4$  باستخدام معايير كيميائية وفيزيائية مختلفة من اجل الحصول على جسيمات اوكسيد الحديد SPIONs-CS ذات حجم وتوزيع جزيئات صغير يناسب التطبيقات الطبية والحيوية. تم فحص SPIONs-CS باستخدام التقنيات المختلفة حيث اظهرت نتائج فحوصات اشعة حيود الاشعة السينية XRD وجود قمم تقابل مرحلة الحديد المغناطيسي وان غلاف بوليمر الكايتوسان لم يؤثر على الطور البلوري للمغنتايت  $Fe_3O_4$ . وقد تبين من نتائج تقنية مجهر الالكترونات النفاذ TEM ان الجسيمات النانوية كانت ضمن المدى النانوي 20 نانومتر وهي متقاربة مع الحجم الذي تم الحصول عليه من تقنية XRD الذي بلغ 22.8 نانومتر و اظهرت نتائج تحليل جهد زيتا ان الجسيمات بعد التغليف SPIONs-CS كانت ذات شحنة سطحية سالبة وبجهد زيتا -28.4 mv عند تركيز الكايتوسان 0.125g CS. وكانت نتائج تحليل مجهر الالكترونات الماسح SEM ان الجسيمات هي كروية الشكل ومتباعدة حسب تراكيز الكايتوسان CS المستخدمة للتغليف بمتوسط قطر (20.023nm, 27.58nm, 35.127nm) ثلاث تراكيز استخدمت للتغليف (0.100g, 0.125g, 0.150g) على التوالي. وظهرت جزيئات اوكسيد الحديد سلوكا مغناطيسيا فانقا حسب تقنية مقياس المغناطيسية بعينة الاهتزاز VSM، حيث اظهرت النتائج ان حجم الجسيمات الناتجة يعتمد بشكل كبير على معدل التحريك وعلى تركيز هيدروكسيد الصوديوم ويعتمد على تراكيز بوليمر الكايتوسان CS المستخدم للتغليف.

## معلومات البحث

تاريخ الاستلام: 12 تشرين الاول 2021

تاريخ القبول: 14 تشرين الثاني 2021

تاريخ النشر: 30 ايلول 2022

## الكلمات الدالة:

الجسيمات النانوية؛ الكايتوسان CS؛ طريقة الترسيب المشترك؛ طريقة تغليف اثناء التحضير .

## DOI:

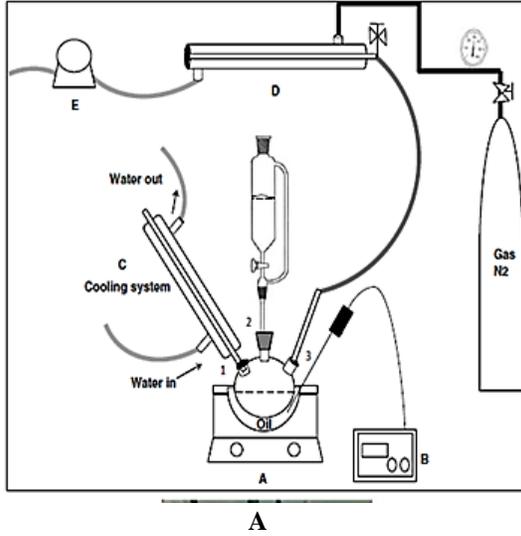
<http://doi.org/10.32894/kujss.2022.131864.1050>

022.131864.1050

## 1. المقدمة:

في السنوات الاخيرة، حظيت الجسيمات النانوية فائقة المغناطيسية المغلفة باهتمام كبير من قبل الباحثين لاستخدامها المحتمل في التطبيقات الطبية، فالجسيمات SPIONs مفيدة للغاية في التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) بسبب ميلها إلى التراكم بكثافة مختلفة في تركيبات الأنسجة المختلفة [1]. يرجع اختيار الجسيمات SPIONs في التطبيقات الطبية بسبب توافقها الحيوي وسلوكها المغناطيسي الفائق والاستقرار الكيميائي عندما تكون ذات بنية نانوية تحتوي على نواة غير عضوية من أوكسيد الحديد، مثل أوكسيد الحديد الأسود المغنتايت (magnetite)  $(Fe_3O_4)$ ،

والمغيميات maghemite  $(\gamma-Fe_2O_3)$ ، مغلف ببوليمر الكايتوسان Chitosan [2]، ان افضل طريقة لتحضير SPIONs هي طريقة الترسيب المشترك، الطريقة المستخدمة في تغليف الجسيمات النانوية بالكايتوسان SPIONs-CS هي طريقة اثناء التحضير *In situ method* [3]. تمت دراسة و تحضير هذه الجسيمات SPIONs-CS من قبل الباحثين [4-10]. حيث قام (M.Guadalupe et al., 2014) بتصنيع الجسيمات SPIONs-CS بطريقة الترسيب المشترك وتغليفها ببوليمر الكايتوسان CS اثناء التحضير *In Situ* حيث تم الحصول على جسيمات ذات حجم نانوي بمتوسط قطر 4.7 nm [4]. كما توصل الباحث (S. Kariminia et al., 2016) الى انه يمكن تحسين



B

**شكل 1: A :** الهيكل العام للمنظومة المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد فائق المغناطيسية غير المغلفة وغير المغلفة  
**B:** لشكل التخطيطي للمنظومة (A) محرك مغناطيسي للتسخين (B) ميزان حراري رقمي (C) مكثف مبرد بالماء (E) مضخة تفرغ الهواء [14].

### 2.3 تحضير جسيمات المغنتايت النانوية المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS

لتحضير الجسيمات النانوية للمغنتايت النقية  $Fe_3O_4$  وتغليفها في نفس الوقت بطريقة الترسيب المشترك الكيميائية وطريقة تغليف أثناء التحضير In Situ method، يتطلب ان تشمل هذه الطريقة على الترسيب المشترك لأملح الحديد (كلوريد الحديد، كبريتات الحديد) مع الكايتوسان CS في محلول قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH باعتباره عامل سطحي مناسب لخفض الشد السطحي، في جو يحتوي فقط على النيتروجين  $N_2$ . كما في المعادلة الكيميائية التالية [11,12]:

خصائص الجسيمات SPIONs بعد تغليفها ببوليمر الكايتوسان CS وتحميلها بدواء سيبروفلوكساسين بعد تحضير الجسيمات SPIONs بطريقة الترسيب المشترك وطريقة تغليف In Situ Method، توصل الباحث الى حجم نانوي بعد تحميل الدواء يصل الى (30-80) nm [5]. أكد الباحث (B. S. Inbaraj et al., 2012) ان الحصول على الجسيمات SPIONs بطريقة الترسيب المشترك وهي طريقة سهلة ويمكن من خلالها الحصول على كمية كبيرة من الجسيمات SPIONs بحجم نانوي يصل الى (9-80) nm بعد تغليفها بالكايتوسان جليغول GC [6]. قام الباحث (Z. T. Tsai et al., 2012) باستخدام الكايتوسان CS كغلاف لطلاء الجسيمات SPIONs وذلك بعد تحضيرها بطريقة الترسيب المشترك وبعد اجراء الفحوصات بتقنيات (XRD, TEM, SEM) وتوصل الى حجم 114.3nm [7]. تمكن الباحث (A. V. Smarot et al., 2018) من تحضير الجسيمات SPIONs بطريقة الترسيب المشترك وتغليفها ببوليمر الكايتوسان CS وذلك لاستخدامها في معالجة المياه لإزالة الكروم وتوصل الى حجم نانوي مرغوب فيه بعد تحليلها بالتقنيات UV-VIS, FTIR, SEM, EDX, AFM, XRD [8]. ان الهدف الرئيسي من هذا البحث هو تحضير وتركيب الجسيمات (SPOINs)  $(Fe_3O_4)$  وتغليفها ببوليمر الكايتوسان (CS) الحيوي لتتوافق بيولوجيا من حيث الخصائص الكيميائية والفيزيائية مع خلايا الجسم، بسبب انخفاض سميتها وانخفاض تكلفة انتاجها وقدرتها على عدم الحركة وعدم التفاعل مع خلايا الجسم خاصة بعد اضافة التغليف على اسطح الجسيمات النانوية، وإمكانية استهداف الجسيمات (SPOINs) المغلفة استهدافا مباشرا باستخدام المجال المغناطيسي الخارجي، ان استخدام طريقة الترسيب المشترك وهي طريقة سهلة وغير مكلفة لإعداد هذه الجسيمات وتغليفها بالكايتوسان SPIONs-CS للتطبيقات الاحيائية.

## 2. الجزء العملي:

### 2.1 المنظومة المستخدمة في الدراسة:

ان الهيكل العام للمنظومة المستخدمة لتحضير الجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS والشكل التخطيطي موضح في الشكل 1 A&B.

### 2.2 المواد Materials:

تم خلط 1.35 g من سداس هيدرات كلوريد الحديد (III)  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، و 0.69 g من كبريتات الحديد (I)  $(Fe_2O_3 \cdot 4.7H_2O)$  مع 1.77 g من سترات الصوديوم و 1.2 g من هيدروكسيد الصوديوم، وبعدها تم إذابة جميع المواد باستخدام 40 ml من الماء منزوع الايونات DI، تم استخدام بوليمر الكايتوسان CS من شركة (Shaanxi Sangherb Bio-Techinc) وبتراكيز (0.05, 0.100, 0.125, 0.150, 0.250) g وتم إذابة كل تركيز ب 30 من محلول حامض الخليك المخفف 1%  $(CH_3COOH)$  [5].

- **جهد زيتا Zeta Potential**: تم استخدام قياسات جهد زيتا للجسيمات الغروية colloidal particles التي تحتوي في معظم الحالات على شحنة كهروستاتيكية سلبية او موجبة .
- **تشنت الضوء الديناميكي DLS**: هو جهاز يكشف حجم الجسيمات النانوية SPIONs-CS الهيدروديناميكية .
- **تقنية SEM**: هي تقنية لعرض الصور والكشف عن مورفولوجيا سطح الجسيمات SPIONs-CS وحفظ الصور الملتقطة رقميا او طباعتها بشكل مباشر من خلال تقنيات التصوير .
- **تقنية TEM**: هي تقنية متعددة الاستخدامات لتحليل احجام الجسيمات SPIONs-CS والهيكل البلوري لها.

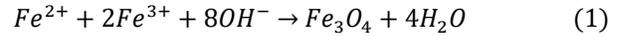
### 3. النتائج والمناقشة:

#### 3.1 تحليل حيود الاشعة السينية XRD للجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة بالكايتوسان SPIONs-CS :

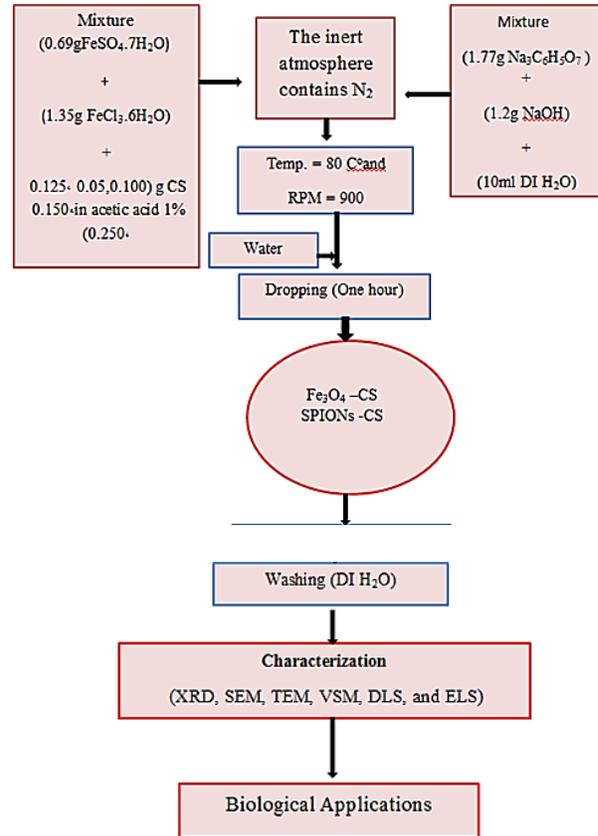
يوضح الشكل 3 a,b نمط حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات المغنتايت  $Fe_3O_4$  غير المغلفة SPIONs والمغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS.

حيث تظهر خصائص القمم المميزة للجسيمات غير المغلفة SPIONs  $Fe_3O_4$  مع اشعاع  $CuK\alpha$  ، وهو مصدر يولد 40KV وتيار 30mA عند  $2\theta = 29.8^\circ, 35.5^\circ, 42.9^\circ, 54.38^\circ, 56.96^\circ$  and  $62.86^\circ$  ، وهي نتيجة تثبت ان التركيب البلوري للجسيمات النانوية تحمل خصائص اوكسيد الحديد الأسود مشابهة لما توصلت اليه النتائج النموذجية [15,16].

الشكل 3 (b) يوضح القمم المميزة ذات الكثافة المماثلة والزوايا المقابلة موجودة في جميع العينات المختبرة حيث تظهر الجسيمات SPIONs-CS مع اشعاع  $CuK\alpha$  وهو مصدر يولد 30KV وتيار 30mA ، تبين قمم بارزة حادة عند  $(2\theta = 11.181^\circ, 30.517^\circ, 31.719^\circ, 35.603^\circ, 43.109^\circ, 45.503^\circ, 56.501^\circ, 62.711^\circ, 75.404^\circ)$  . من خلال النتائج يتبين أن الجسيمات SPIONs-CS وبتركيز 0.125 g وان غلاف الكايتوسان CS لم يؤثر على الطور البلوري للمغنتايت [18]. وذلك بوجود القمم مما يشير الى الاحتفاظ بالبنية البلورية للجسيمات [19]، بدت شدة الذروة للجسيمات SPIONs-CS اقل مقارنة مع الحديد غير المغلف، يرتبط عرض ذروة القمم (FWHM) بحجم الجسيمات البلورية حيث تكون ذروة القمم اضيق كلما زاد حجم الجسيمات [20] .



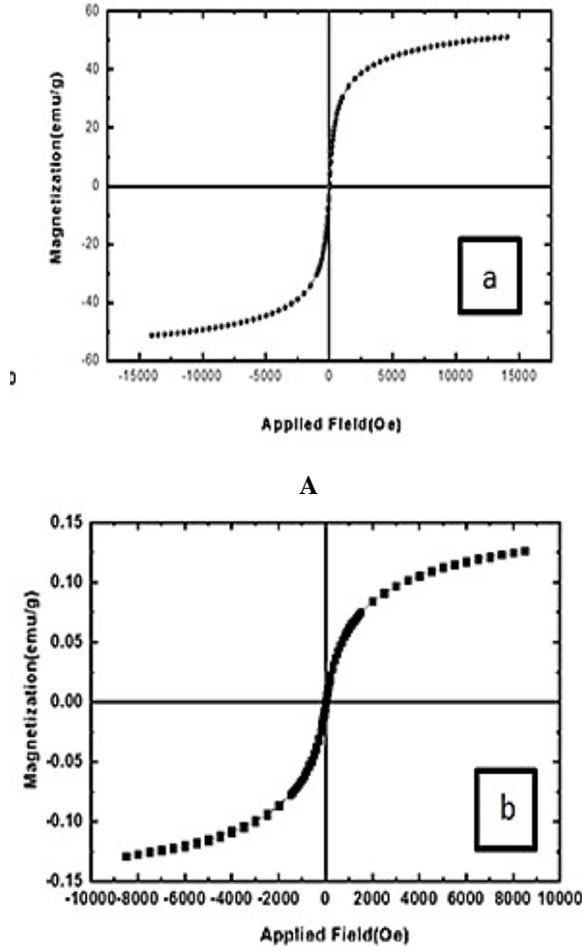
ان التحكم في شكل وحجم الجسيمات SPIONs-CS الناتجة تعتمد على نسبة الحديد والكربون والحديدوز وعلى نوع الاملاح (على سبيل المثال الكلوريد، الكبريتات) وعلى حموضة الوسط [13]. وعلى نسبة تركيز الكايتوسان CS المستخدمة في تغليف الجسيمات SPIONs الشكل 2 يوضح المخطط الانسيابي لتحضير الجسيمات SPIONs-CS .



شكل 2: يوضح المخطط الانسيابي لتحضير الجسيمات النانوية فانقة المغناطيسية المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS.

#### 2.4 الفحوصات Characterizations

- **تحليل تقنية حيود الاشعة السينية XRD**: تم تحديد انماط حيود الاشعة للعينات باستخدام مقياس حيود الاشعة السينية مع اشعاع  $CuK\alpha$  وهو مصدر يولد 40KV وتيار 30mA .
- **مقياس المغناطيسية بعينة الاهتزاز VSM**: تم استخدام تقنية مقياس المغناطيسية بعينة الاهتزاز المغناطيسية لتحليل الخصائص المغناطيسية للجسيمات المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS وفقا لقوانين فاراداي .

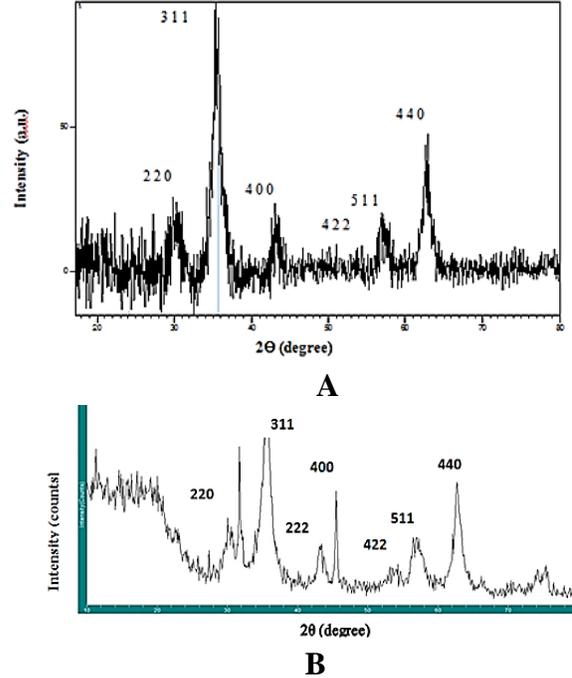


شكل 4: A: الخصائص المغناطيسية للجسيمات غير المغلفة SPIONs (حلقة الهستيرة) [14]. B: حلقة الهستيرة للجسيمات SPIONs-CS عند 300 كلفن وعند تركيز البوليمر الكايتوسان CS 0.125 g في الدراسة الحالية.

يتبين من الشكل 4 A. ان الخصائص المغناطيسية للجسيمات غير المغلفة SPIONs (naked) التي اظهرت مغنطة تشعب Ms بقيمة هي 51.21 emu/g [14]. باستخدام المعادلة (3) يتبين من الشكل اعلاه ان حجم الجسيمات  $D_m$  غير المغلفة SPIONs تساوي 4.6 nm [14]. الشكل 4 B: توضح نتائج تحليل تقنية مقياس المغناطيسية بعينة الاهتزاز (حلقة الهستيرة) للجسيمات SPIONs-CS المحضرة بتركيز الكايتوسان CS (0.125g). حيث تم دراسة مغنطة القوة لتحديد الخصائص المغناطيسية بعد تعديل السطح (Surface Modification) عن طريق تغليف السطح ببوليمر الكايتوسان CS بتركيز مختلفة (CS= 0.100g, 0.125g, 0.150g). حيث تُظهر النتائج ان حلقات التباطؤ لجميع العينات تنخفض انخفاضاً كبيراً في السلوك المغناطيسي بعد

يمكن حساب متوسط حجم بلورة اوكسيد الحديد فائقة المغناطيسية المغلف ببوليمر الكايتوسان Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CS باستخدام معادلة ديبي-شيريير : Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$



شكل 3: A: يوضح مخطط حيود الأشعة السينية للجسيمات النانوية فائقة المغناطيسية غير المغلفة SPIONs [14]، B: مخطط حيود الأشعة السينية للجسيمات النانوية فائقة المغناطيسية المغلفة بالكايتوسان SPIONs-CS وبتكرز CS=0.125g.

حيث  $\lambda$  هو الطول الموجي للأشعة السينية ومقداره (5.03nm) و K ثابت شيريير (0.92) و  $\theta$  هي زاوية حيود براغ Bragg diffraction angle تقاس بوحدهات (rad) و  $\beta$  هي أقصى عرض كامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM) للانعكاس [15]. النتائج وباستخدام المعادلة اعلاه تم التوصل الى ان متوسط الحجم البلوري للجسيمات SPIONs-CS هي (22.8nm).

### 3.2 مقياس المغناطيسية بعينة الاهتزاز (VSM):

من خلال هذه التقنية يتم تحليل الخصائص المغناطيسية للجسيمات SPIONs المحضرة بطريقة الترسيب المشترك في درجة 80 °C وسرعة دوران 900 rpm، كما في الشكل 4 A,B الذي يوضح تباين المغنطة كدالة للحل المطبق.

سطح الجسيمات ونجاح تركيب الادوية على الجسيمات بسهولة . الشكل 6 يوضح نتائج جهد زيتا للجسيمات SPIONs-CS بتركيز 0.125g من الكايتوسان CS .

### Measurement Results

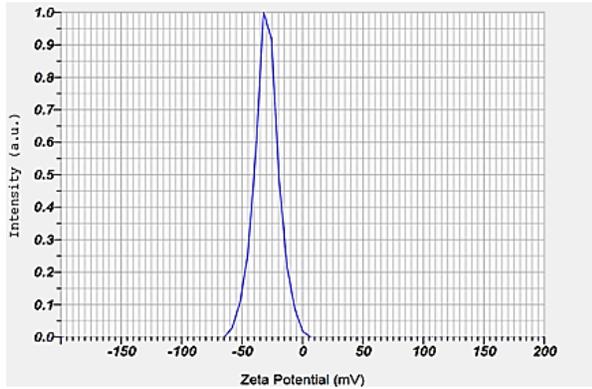
Date : Sunday, January 31, 2021 7:11:23 PM  
 Measurement Type : Zeta Potential  
 Sample Name : 13991112-Faisl. Eh-3-Zeta  
 Temperature of the Holder : 25.1 °C  
 Dispersion Medium Viscosity : 0.893 mPa·s  
 Conductivity : 0.078 mS/cm  
 Electrode Voltage : 3.8 V

### Calculation Results

Peak No.	Zeta Potential	Electrophoretic Mobility
1	-29.7 mV	-0.000230 cm <sup>2</sup> /Vs
2	-- mV	-- cm <sup>2</sup> /Vs
3	-- mV	-- cm <sup>2</sup> /Vs

Zeta Potential (Mean) : -29.7 mV

Electrophoretic Mobility Mean : -0.000230 cm<sup>2</sup>/Vs



شكل 6 . يوضح جهد زيتا عند تركيز الكايتوسان 0.125 g CS

وان جهد زيتا بشحنة سطحية سالبة بعد التغليف ببوليمر الكايتوسان CS وذلك يشير الى تفاعل قوي بين المجموعة الامينية لجزيئات الكايتوسان CS مع سطح الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد فائقة المغناطيسية Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ، ان عدد الساعات التي تم فيها التغليف يؤثر على ظهور الشحنة السطحية بشحنة سالبة [22].

### 3.4 تحليل حجم زيتا (Dynamic Light Scattering DLS):

تم استخدام تشتت الضوء الديناميكي ( Dynamic Light Scattering ) DLS لتحديد الحجم الهيدروديناميكي للجسيمات النانوية غير المغلف SPIONs (Naked) و المغلف ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS المحضر بطريقة الترسيب المشترك بسرعة دوران ثابتة 900 rpm ودرجة حرارة ثابتة (Temperature) 80 °C بتركيز هيدروكسيد الصوديوم 1.2g NaOH .

الشكل 7 يوضح حجم زيتا للجسيمات غير المغلفة SPIONs حيث ظهرت قيمة حجم زيتا وكانت (209.32nm) حسب الدراسة [14].

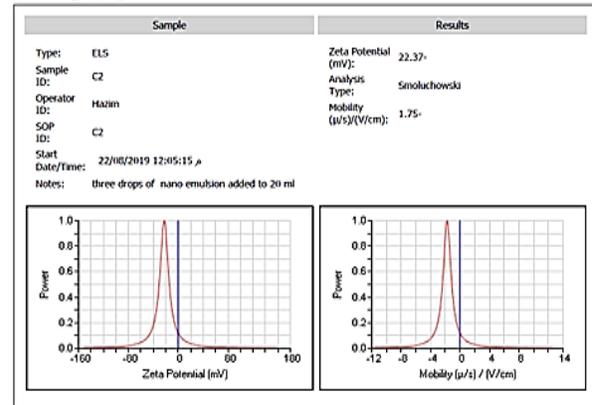
التغليف لكنها كانت كافية للاستجابة للمجال المغناطيسي، كما اظهرت حلقات التباطؤ الى جسيمات نانوية مغناطيسية احادي المجال بخاصية فائقة المغناطيسية التي تتميز بزوال تاثير المغناطيسية بمجرد ازالة المجال المغناطيسي الخارجي، يمكن حساب حجم الجسيمات SPIONs، CS-SPIONs من منحى التباطؤ باستخدام المعادلة التالية [21].

$$D_m = \left( \frac{18k_B T \chi_i}{\pi \rho M_S} \right)^{1/3} \quad (3)$$

حيث  $D_m$  حجم الجسيمات المغناطيسية ،  $K_B$  هو ثابت بولتزمان،  $T$  هي درجة الحرارة بالكلفن 300 K ،  $\rho$  هي كثافة الحديد الاسود وتقدر ب(5.18 g/cm<sup>3</sup>) ،  $\chi_i = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$  وهي القابلية المغناطيسية الاولى كان حجم الجسيمات SPIONs ثلاث تراكيز من الكايتوسان CS (0.100g, 0.125g, 0.150g) بحجم نانوي (24nm, 26nm, 34nm) على التوالي.

### 3.3 تحليل جهد زيتا:

تحليل امكانات زيتا مع سرعة دوران المحلول RPM . يلعب الاستقرار الغرواني Colloidal Stability الذي يُظهره تحليل جهد زيتا (Zp) للجسيمات غير المغلفة SPIONs و المغلفة بالكايتوسان SPIONs-CS دورا مهما جدا في ادخالها في التطبيقات الاحيائية في الجسم الحي. الشكل 5. يوضح جهد زيتا للجسيمات غير المغلفة SPIONs (Naked) المحضرة حيث ظهرت قيمة جهد زيتا (-22mV) [14].



الشكل 5. جهد زيتا (Zp) للجسيمات النانوية فائقة المغناطيسية

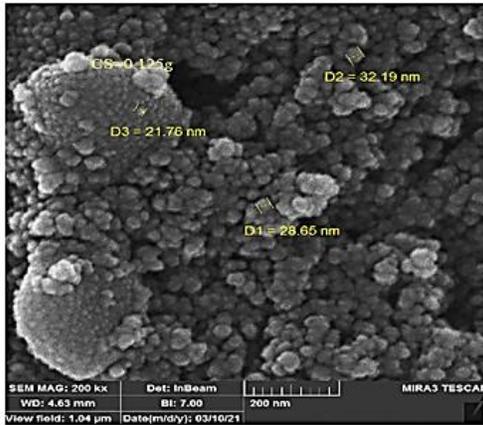
لأوكسيد الحديد غير المغلف SPIONs [14].

اما في الدراسة الحالية تم الحصول على نتائج جهد زيتا (Zp) للجسيمات SPIONs-CS وبتراكيز مختلفة ( 0.01g, 0.05g, 0.100g, CS=0.125g, 0.150g, 0.250g) المستخدمة في تعديل سطح ( Surface Modification) الجسيمات النانوية، وتعديل السطح هو زيادة استقرار

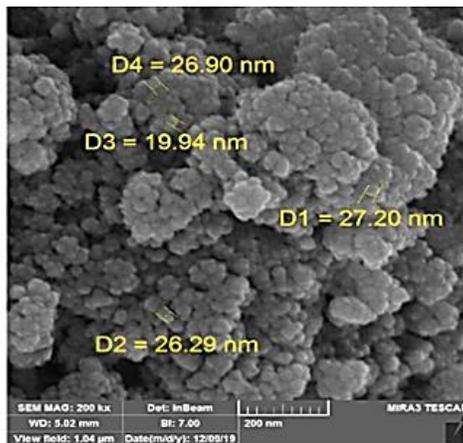
الدوران 900 rpm، حيث ظهر الحجم الهيدروديناميكي كبيرا بسبب تغليف الجسيمات النانوية بالكايوتوسان CS، ان القيم المثلى للحجم الهيدروديناميكي للجسيمات SPIONs-CS في مديات (0.01g~0.100g) من تراكيز الكايوتوسان CS وهي مقارنة مع الدراسات السابقة [3,23].

### 3.5 مجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يوضح الشكل 9 A,B صورة المجهر الالكتروني الماسح للجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة ببوليمر الكايوتوسان SPIONs-CS بتراكيز الكايوتوسان (0.100g, 0.125g, 0.150g)، حيث ظهرت النتيجة الى ان الجسيمات SPIONs كانت كروية بمتوسط قطر يبلغ حوالي (23±4) nm [14]. وان الجسيمات المغلفة SPIONs-CS كانت كروية بمتوسط قطر لكل تركيز يبلغ حوالي (20.023nm, 27.58nm, 35.127nm).

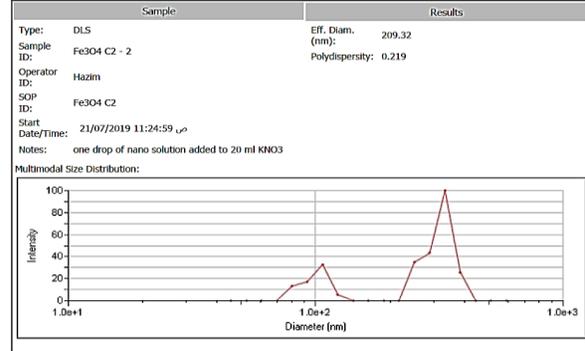


A



B

شكل 9: A: يوضح صورة المجهر الالكتروني الماسح للجسيمات غير المغلفة SPIONs [14]. B: صورة المجهر الالكتروني الماسح للجسيمات المغلفة بالكايوتوسان SPION-CS 0.125g .



شكل 7 : حجم زيتا (DLS) للجسيمات غير المغلفة SPIONs بتركيز 1.2g NaOH [14].

اما في هذه الدراسة الحالية فقد اظهرت نتائج تحليل حجم زيتا لجسيمات المغلفة SPIONs-CS الذي يلعب دروا مهما في زيادة حجم زيتا حسب قوة الترابط الكهروستاتيكي بين الكايوتوسان CS وسطح الجسيمات النانوية SPIONs والذي تم تحضيره بتراكيز مختلفة للكايوتوسان CS ، (CS=0.01g, 0.05g, 0.100g, 0.125g, 0.150g, 0.250g) ، الشكل 8 يوضح حجم زيتا للجسيمات المغلفة SPIONs-CS عند التركيز 0.125.

#### Measurement Results

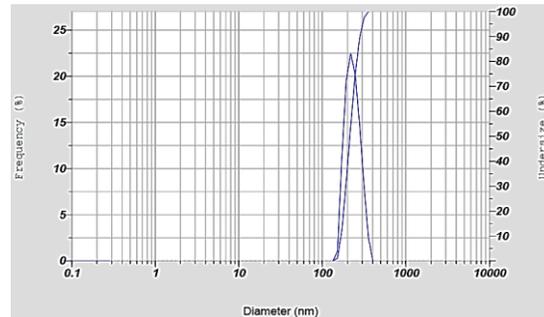
Date	: Sunday, January 31, 2021 6:42:49
Measurement Type	: Particle Size
Sample Name	: 13991112-Faisl. Eh-3-Size
Scattering Angle	: 90
Temperature of the Holder	: 25.1 °C
Dispersion Medium Viscosity	: 0.893 mPa-s
Transmission Intensity before Meas.	: 17005
Distribution Form	: Standard
Distribution Form(Dispersity)	: Polydisperse
Representation of Result	: Scattering Light Intensity
Count Rate	: 740 KCPS

#### Calculation Results

Peak No.	S.P.Area Ratio	Mean	S. D.	Mode
1	1.00	219.9 nm	43.5 nm	206.0 nm
2	---	--- nm	--- nm	--- nm
3	---	--- nm	--- nm	--- nm
Total	1.00	219.9 nm	43.5 nm	206.0 nm

#### Cumulant Operations

Z-Average	: 256.4 nm
PI	: 0.290



شكل 8. يوضح حجم زيتا (DLS) عند تركيز الكايوتوسان CS 0.125g .

من خلال هذه النتائج يتبين ان الحجم الهيدروديناميكي يعتمد على تركيز هيدروكسيد الصوديوم وعلى تركيز الكايوتوسان CS وعلى سرعة

أن حجم الجسيمات قبل التغليف يساوي 5 nm حسب نتيجة TEM. ونتائج تحليل حجم الجسيمات المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS , بتركيز 0.125 g من الكايتوسان (CS)، والحجم الفعلي للجسيمات المغلفة بالكايتوسان SPIONs-CS في مديات (20 - 14) nm وهو مقارب لنتائج الدراسة [24].

**3.7 ملخص مقارنة متوسط احجام الجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS باستخدام التقنيات المختلفة.**

يوضح الجدول 1 مقارنة التقنيات المستخدمة وهي ( XRD, SEM, TEM, VSM ) لقياس متوسط احجام الجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS.

**جدول 1: ملخص مقارنة متوسط حجم غير المغلفة SPIONs و المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS حسب الاجهزة المستخدمة في تحليل الحجم في الدراسة الحالية ودراسة [14].**

التقنية	XRD	VSM	SEM	TEM
SPIONs	5.03 nm	4.6 nm	19.9 nm	5 nm
SPIONs-CS	22.8 nm	24 nm	28 nm	20 nm

من النتائج لتقنيات وفحوصات الجسيمات غير المغلفة SPIONs والمغلفة SPIONs-CS، يتبين بأن متوسط حجم الجسيمات المحضرة هي ضمن المدى النانوي ( $\leq 100$  nm) كما تبين النتائج ان التغليف قد زاد من حجم الجسيمات ولكنه بقي ضمن المدى النانوي. ان هذه النتائج متوافقة مع الدراسة السابقة [25].

#### 4. الاستنتاجات

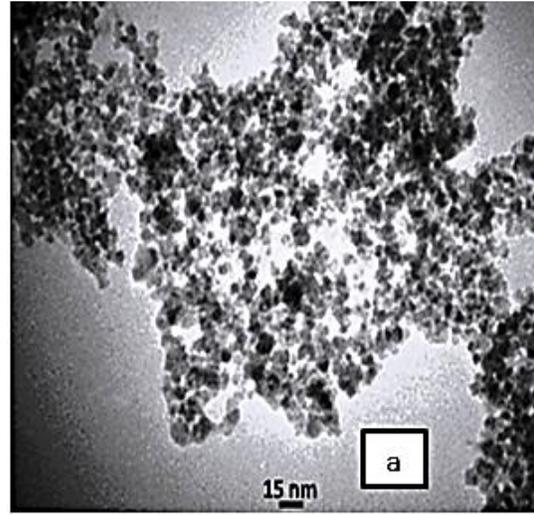
الاستنتاجات الرئيسية التي يمكن استخلاصها من هذه الدراسة هي :

- يمكن تحضير الجسيمات المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS بطريقة الترسيب المشترك Co-precipitation وبكميات كبيرة.
- يمكن بسهولة تحضير الجسيمات المغلفة ببوليمر الكايتوسان SPIONs-CS بطريقة الترسيب المشترك Co-precipitation وبطريقة تغليف أثناء التحضير In situ method .

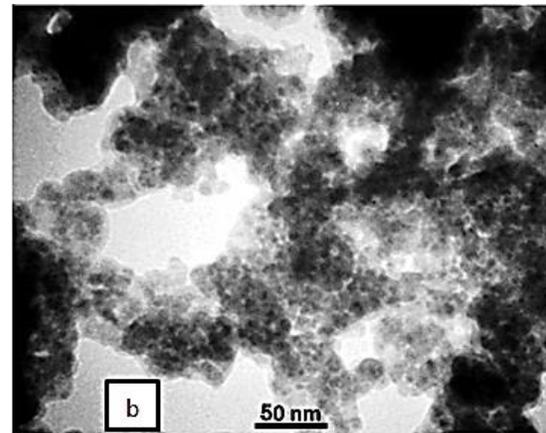
حيث تشتمل النتائج على جسيمات نانوية اولية كروية الشكل مجمعة بشكل موحد، وان مركبات الادوية الكروية مفضلة اكثر في تطبيقات توصيل الادوية خاصة في المقياس النانوي. نلاحظ من الاشكال السابقة إنه لم تؤثر إضافة طبقة من الكايتوسان CS على المجاميع النانوية وعلى مورفولوجيا سطح الجسيمات، ان الجسيمات المغلفة بالكايتوسان SPION-CS منفصلة وموزعة بشكل متجانس [3,19].

#### 3.6 مجهر الالكتروني النافذ (TEM) :

يوضح مجهر الالكتروني النافذ حجم الفعلي للجسيمات غير المغلف SPIONs المحضرة بطريقة الترسيب المشترك تحت درجة حرارة  $80^{\circ}\text{C}$  وسرعة دوران 900 rpm. كما في الشكل A,B.



A



B

شكل 10: A: يوضح صورة TEM للجسيمات غير المغلف SPIONs [14]. B: صورة TEM للجسيمات بعد التغليف بالكايتوسان بتركيز 0.125g SPIONs-CS.

- [6] B. S. Inbaraj and et al. Synthesis, characterization and antibacterial activity of super paramagnetic nanoparticles modified with glycol chitosan. Science and Technology of Advanced Materials, 13:015002, 2012.
- [7] [7] Z. T. Tsai, F. Yuan Tsai, W. C. Yang, J. F. Wang, C. L. Liu, and C. R. Shen. Preparation and characterization of ferrofluid stabilized with biocompatible chitosan and dextran sulfate hybrid biopolymer as a potential magnetic resonance imaging (mri) t2. Marine drug, 10(11):2403–2414, 2012.
- [8] A. V. Smarot, N. Shobana, P. Durga Sruthi, and C. Sai Sahithya. Utilization of chitosan-coated nanoparticles for chromium removal. Applied Water Science, 8(7):1–9, 2018.
- [9] S. H. Hussein AL-ali, M. E. el Zowalaty, M. Z. H. Benjamin, and M. G. J. Webster. synthesis, characterization, and antimicrobial activity of an ampicillin-conjugated magnetic nanoantibiotic for medical applications. International Journal of Nanomedicine, 2014(9):3801–3814, 2014.
- [10] S. Mohammadi sammani and et al. Preparation and assessment of chitosan-coated super paramagnetic f3o4 nanoparticles for controlled delivery of methotrexate. Research in Pharmaceutical Science, 8(1):25–33, 2013.
- [11] R. Massart, Dubois E., V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 149(1-2):1–5, 1995.
- [12] A. K. Gupta and M. Gupta. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, Biomaterials, 26(18): 3995–4021, 2005.
- [13] H. F. Hassan, D. S. Shakoor, and I. N. Mahmood. In vitro cultivation of promastigotes of iraqi leishmanial species in serum-free liquid medium containing human urine, International Journal of Current Research and Academic Review, 4(1):39–45, 2016.

- تراكيز الكايتوسان CS يلعب دورا مهما في التحكم بجهد الجسيمات . SPIONs
- تراكيب وتفاعل قويين بين سطح الجسيمات SPIONs مع سطح الكايتوسان CS بشحنة سطحية موجبة او سالبة يعتمد على تركيز البوليمر وعلى عدد ساعات التقليل.
- متوسط حجم الجسيمات SPIONs-CS المقاسة في تقنيات مختلفة في الدراسة الحالية كانت ضمن المدى النانوي.

التمويل: لا يوجد.

بيان توفر البيانات: جميع البيانات الداعمة لنتائج الدراسة المقدمة يمكن طلبها من المؤلف المسؤول.

#### إقرارات:

تضارب المصالح: يقر المؤلفون أنه ليس لديهم تضارب في المصالح.  
الموافقة الأخلاقية: لم يتم نشر المخطوطة أو تقديمها لمجلة أخرى، كما أنها ليست قيد المراجعة.

#### المصادر

- [1] K. McNamara and S. A. Tofail. Nanosystems: the use of nanoalloys, metallic, bimetallic, and magnetic nanoparticles in biomedical applications. Physical chemistry chemical physics, 17(42):27981–27995, 2015.
- [2] G.Y. Li, Y. Jiang, K. Huang, P. Ding, and J. Chen. Preparation and properties of magnetic fe3o4–chitosan nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 466:451–456, 2008.
- [3] G. Unsoy, S. Yalcin, R. Khodadust, G. Gunduz, and Gunduz. In situ synthesis and characterization of chitosan coated iron oxide nanoparticles and loading of doxorubicin. nanocon-2012 At: Brno, Czech Republic, EU, 10:23–25, 2012.
- [4] M. Guadalupe Pineda, S. Torres, and L. Valencia. Chitosan-coated magnetic nanoparticles prepared in a high-aqueous phase content reverse micro emulsion. Molecules, 19(7):9273–9287, 2014.
- [5] S. Kariminia, A. Shamsipur, and M. Shamsipur. Analytical characteristics and application of novel chitosan coated magnetic nanoparticles as an efficient drug delivery system for ciprofloxacin. enhanced drug release kinetics by low-frequency ultrasounds. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 10(129):450–457, 2016.

- Synthesis of magnetic iron oxide particles: Development of an in-situ coating procedure for fibrous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 400(0):58–66, 2012.
- [21] A. Hadjitheodorou and G. Kalosakas. Analytical and numerical study of diffusion-controlled drug release from composite spherical matrices. *Materials Science and Engineering: C*, (42):681–90, 2014.
- [22] K. McNamara and S. A. Tofail. Nanoparticles in biomedical applications. *Advances in Physics*, 2(1):54–88, 2017.
- [23] Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi, and S. Tanabe. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method. contribution of sonochemically generated oxidants, *Ultrason. Sonochem*, 16:525–531, 2009.
- [24] G. Unsoy, S. Yalcin, R. Khodadust, G. Gunduz, and U. Gunduz. Synthesis optimization and characterization of chitosan-coated iron oxide nanoparticles produced for biomedical applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(11):1–13, 2012.
- [25] I. O. Wulandari, V. T. Mardila, D.J. Djoko, H. Santjojo, and A. Sabarudin. Preparation and characterization of chitosan-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles using ex-situ coprecipitation method and tripolyphosphate / sulphate as dual crosslinkers. *Materials Science and Engineering*, 299(2018):012064, 2018.
- [14] A. H. Fathallah, H. S. Akber, and F.M. Nawwab Al-Deen. Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles ( $Fe_3O_4$ ) for biological applications. *Tikrit Journal of Pure Science*, 26(1):76–84, 2021.
- [15] C-C. Lin and Ho. J-M. Structural analysis and catalytic activity of  $Fe_3O_4$  nanoparticles prepared by a facile coprecipitation method in a rotating packed bed. *Ceramics International* 40(7, Part B):10275–82, 2014.
- [16] H. Yan, J. Zhang, C. You, Z. Song, B. Yu, and Y. Shen. Influences of different synthesis conditions on properties of  $Fe_3O_4$  nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 113:46–52, 2009.
- [17] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, and T. Osaka. Synthesis of  $Fe_3O_4$  nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314:274–280, 2007.
- [18] F. Jiang, Li X, Zhu Y, and Tang Z. Synthesis and magnetic characterizations of uniform iron oxide nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 443(0):1–5, 2014.
- [19] S. Zhou, Y. Li, F. Cui, M. Jia, X. Yang, and Y. Wang. Development of multifunctional folate-poly (ethylene glycol)-chitosan-coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles for biomedical applications. *Korea Science*, 22(1):58–66, 2014.
- [20] S. Hribernik, M. Sfiligoj Smole, M. Bele, S. Gyergyek, J. Jamnik, and K. Stana-Kleinschek.

# Study and Characterization of Super Paramagnetic Nanoparticles Coated with Chitosan Polymer (SPIONs-CS )

Ruqaya Mahmoud khalaf <sup>1\*</sup>, Hussain Salih. Akbar <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Physics Department, College of Education for Pure Science, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq.

\*Corresponding Author: roonqalifaisal@gmail.com

## **Article Information:**

### **History:**

Received: 12 October 2021

Accepted: 14 Novmber 2021

Published: 30 September 2022

### **Keywords:**

nanoparticles; chitosan CS;

Co-precipitations;

packaging method during preparation.

**DOI:**<http://doi.org/10.3289>

4/kujss.2022.131864.1050

## **Abstract**

The nanoparticles of supermagnetic iron oxide uncoated (SPIONs) and coated with polymer chitosan (SPIONs-CS) were studied and characterized, taking into account the importance of these materials in different fields of biochemical and biomedical applications due to their distinctive chemical and physical properties. Uncoated iron oxide nanoparticles (SPIONs) and polymer chitosan-coated (SPIONs-CS) using the co-precipitation method as the most widely used chemical method for preparing these particles for biological applications. And  $Fe^{2+}$  in an aqueous solution using sodium citrate as a surfactant inside a closed system, the packaging method was used during the preparation In situ method, the size and stability of magnetite nanoparticles  $Fe_3O_4$  (Magnetite) are precisely controlled using different chemical and physical parameters in order to obtain iron oxide particles SPIONs-CS have small particle size and distribution suitable for medical and biological applications. The SPIONs-CS were examined using different techniques. The results of XRD tests showed the presence of peaks corresponding to the magnetic iron phase and that the chitosan polymer shell did not affect the crystalline phase of magnetite  $Fe_3O_4$ . It was found from the results of the transmission electron microscope (TEM) technique that the nanoparticles were within the nanoscale range of 20 nm, which is close to the size obtained from XRD technique, which was 22.8 nm. Negative and with a zeta voltage of -28.4 mv at a chitosan concentration of 0.125g CS. The results of the SEM analysis were that the particles are spherical in shape and spaced according to the CS chitosan concentrations used for encapsulation with an average diameter of 20.023nm (27.58nm, 35.127nm) for three concentrations used for encapsulation (0.100g, 0.125g, 0.150g), respectively. The iron oxide particles showed a superior magnetic behavior according to the magnetometer technology of the vibration sample VSM, where the results showed that the size of the resulting particles depends largely on the stirring rate and on the concentration of sodium hydroxide and depends on the concentrations of the CS chitosan polymer used for packaging.

**Funding:** None.

**Data Availability Statement:** All of the data supporting the findings of the presented study are available from corresponding author on request.

## **Declarations:**

**Conflict of interest:** The authors declare that they have no conflict of interest.

**Ethical approval:** The manuscript has not been published or submitted to another journal, nor is it under review.