

Original Research

Magnetic hyperthermia investigation of cobalt ferrite nanoparticles

Ahmad Reza Yasemian^{1*}

¹Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Faculty of Shahid Rajaei, Kashan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Isfahan, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 05.03.2020

Revised: 10.06.2020

Accepted: 16.01.2021

Keyword:

Cobalt ferrite

Co-precipitation

Magnetic properties

Specific Loss Power

***Corresponding Author:**

Ahmad Reza Yasemian

Email:

ar_yasemian2000@yahoo.com

ABSTRACT

The effect of magnetic hyperthermia on dissolution of cobalt ferrite nanoparticles in distilled water was investigated. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles (CoFe_2O_4) was performed by Co-precipitation method at 80°C , with precursor including iron and cobalt salts in the presence of air atmosphere. CTAB was used as a surfactant in this synthesis. The particle structure and morphology as well as the structure and magnetic properties of these nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD) field emission scanning electron microscopy (FESEM) and vibrational sample magnetometer (VSM), respectively. Sample magnetic hyperthermia was measured after preparation of ferrofluid with a concentration of 3 mg/ml in distilled water and in an ac magnetic field with a frequency of 400 kHz and a field intensity of 400 Oe. The increase in sample temperature over time was determined and its specific heat dissipation power (SLP) was measured. According to the measurement results, the sample SLP was 151 W/g.

بررسی تأثیر هایپرترمیای مغناطیسی نانوذرات فریت کبات

احمدرضا یاسمیان^{۱*}

۱- استادیار، دپارتمان علوم پایه، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید رجایی کاشان، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان اصفهان، ایران.

چکیده

تأثیر هایپرترمیای مغناطیسی حاصل از حل شدن نانوذرات فریت کبات در آب مقطر بررسی شد. ساخت نانوذرات فریت کبات (CoFe_2O_4) با روش هم‌رسوبی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، با پیش‌ماده شامل نمک‌های آهن و کبات و در حضور اتمسفر هوا انجام شد. در این ساخت، از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌پرومید (CTAB) به‌عنوان سورفکتانت استفاده شد. ساختار نانوذرات از لحاظ اندازه، ریخت‌شناسی و نیز ساختار و ویژگی‌های مغناطیسی‌شان، به‌ترتیب توسط مشخصه‌یاب‌های پراش اشعه ایکس (XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) و دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مطالعه شدند. اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی نمونه، پس از تهیه فروفلوئید با غلظت

$\left(\frac{3\text{mg}}{\text{ml}}\right)$ در محیط آب‌مقطر و در میدان مغناطیسی ac با فرکانس ۴۰۰ کیلوهرتز و شدت میدان ۴۰۰ اورستد انجام شد. افزایش دمای نمونه در بازه‌های زمانی موردنظر مشخص و توان اتلاف ویژه حرارتی (SLP) آن اندازه‌گیری شد. طبق نتایج حاصل از اندازه‌گیری، SLP نمونه برابر 151 W/g به‌دست آمد.

اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۲/۱۴

بازنگری مقاله: ۱۳۹۹/۰۷/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷

کلید واژگان:

فریت کبات

هم‌رسوبی

ویژگی‌های مغناطیسی

توان اتلاف ویژه حرارتی

*نویسنده مسئول: احمدرضا یاسمیان

پست الکترونیکی:

ar_yasemian2000@yahoo.com

مقدمه

امروزه، روش‌های متعددی برای درمان سرطان وجود دارد. این روش‌ها به دو دسته روش‌های سنتی نظیر جراحی، شیمی‌درمانی و تابش‌درمانی و روش‌های پیشرفته نظیر هورمون‌درمانی و هایپرترمی‌درمانی (یا گرمادرمانی) دسته‌بندی می‌شوند که دسته اول، درمان‌های تهاجمی محسوب می‌شوند [۱-۲]. در علم پزشکی، گرمادرمانی به روشی از درمان سرطان اطلاق می‌شود که در آن بافت سرطانی در معرض یک افزایش دمایی بیشتر از دمایی فیزیولوژیک بدن ($^{\circ}\text{C}$ ۳۷) تا حدود $^{\circ}\text{C}$ ۸-۶ قرار می‌گیرد. یکی از ویژگی‌های بارز سلول‌های سرطانی نسبت به سلول‌های سالم بدن، حساسیت و آسیب‌پذیری بیش از حد آن‌ها به گرما می‌باشد؛ به‌طوری که یک افزایش دمایی بیشتر از $^{\circ}\text{C}$ ۶ می‌تواند به‌طور کامل باعث نابودی آن‌ها شود. از این‌رو از میان نانوذرات مختلف، نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن توانایی تولید گرما می‌توانند گزینه مناسبی در این زمینه باشند [۳-۴].

نانوذرات مغناطیسی هنگامی که در معرض یک میدان مغناطیسی متناوب قرار می‌گیرند، توانایی تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب شده از میدان به حرارت را دارند و به‌عنوان یک چشمه گرما عمل می‌کنند [۱۰-۱۵]. بهره‌گرایی نانوذرات مغناطیسی، مبتنی بر انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری کالری‌متری هایپرترمیای مغناطیسی است. بدین ترتیب که پس از آماده‌سازی نمونه به‌صورت فروفلوئید، از دستگاه اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی (با کاربرد یک میدان مغناطیسی متناوب با شدت و فرکانس معین) افزایش دمایی فروفلوئید اندازه‌گیری می‌شود. با رسم منحنی گرما- زمان و محاسبه شیب اولیه، توان اتلاف ویژه^۱ (SLP) با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود.

$$SLP = C \frac{m_{\text{sample}}}{m_{\text{MNPs}}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{W/g}) \quad (1)$$

در معادله (۱)، C ظرفیت گرمایی ویژه حلال، m_{sample} جرم نمونه، m_{MNPs} جرم نانوذرات مغناطیسی و $\frac{\Delta T}{\Delta t}$

شیب اولیه نمودار افزایش دما- زمان (منحنی گرما- زمان) می‌باشد [۱۵-۱۱].

توانایی تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده به گرما توسط نانوذرات مغناطیسی با کاربرد میدان مغناطیسی با سازوکارهای متفاوتی انجام می‌شود. این سازوکارها اتلاف حلقه پسماند (لوپ هیستریزیس) و واهلش‌های نیل و براونی را شامل می‌شود.

سازوکار اتلاف حلقه پسماند، در مواردی که ماده، دارای حلقه پسماند می‌باشد بروز می‌کند و بنابراین مواد فرومغناطیسی و فری‌مغناطیسی در طبقه‌بندی این سازوکار قرار می‌گیرند. سازوکارهای واهلش نیل و واهلش براونی برای ذرات سوپرپارامغناطیسی هستند. در سازوکار واهلش نیل، چرخش دوقطبی‌های مغناطیسی داخل نانوذرات است که باعث تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده به حرارت می‌شود و در سازوکار واهلش براونی چرخش فیزیکی خود ذرات در سیال باعث تبدیل انرژی به حرارت می‌شود [۲۲-۱۶].

روش ساخت (بخش تجربی)

ساخت نانوذرات فریت کبالت، با روش هم‌رسوبی انجام شد. اساس روش هم‌رسوبی بر پایه واکنش کاهش نمک‌های دو و سه ظرفیتی از پیش‌ماده‌های مربوطه در حضور یک احیاکننده قوی مانند NaOH می‌باشد. بدین منظور از ۲ میلی‌مول نمک سه‌ظرفیتی آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ و ۱ میلی‌مول نمک دوظرفیتی کبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ استفاده شد. ساخت نانوذرات در دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۸۰ و در حضور اتمسفر هوا و با استفاده از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌پرومید (CTAB) به‌عنوان سورفکتانت انجام شد. مدت‌زمان واکنش، نیم ساعت بود (pH=12) و نانوذرات فریت کبالت

¹ Specific Loss Power

به دست آمده موجود در محلول نمونه، ابتدا به کمک آهن ربا جمع آوری و سپس چند بار توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد که به همراه آن، چندین مرتبه از سانتریفیوژ (۶۰۰۰ rpm و به مدت ۵ دقیقه) استفاده شد. رسوبهای حاصل با قرار گرفتن در کوره با دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت خشک شدند و پودر نانوذرات به دست آمد.

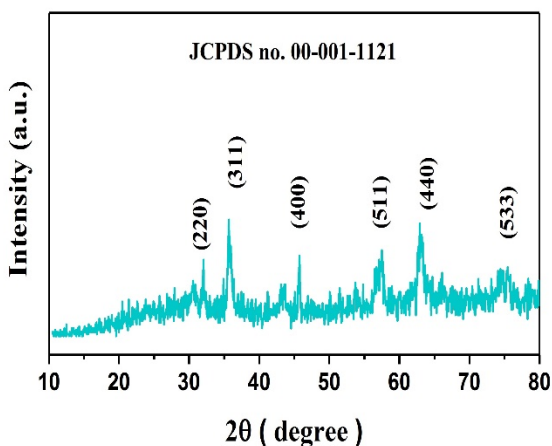
مشخصه یابی ها

پس از ساخت نانوذرات فریت کبالت، ساختار بلوری و اندازه بلورکها توسط مشخصه یاب XRD^1 مشخص شد. از مشخصه یاب $FESEM^2$ برای شناخت ریخت شناسی و اندازه گیری قطر ذرات استفاده شد. از حلقه پسماند با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش VSM^3 برای ویژگی های مغناطیسی نانوذرات استفاده شد.

نتایج

شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات فریت کبالت ساخته شده که قله های آن با کارت داده اطلاعاتی (JCPDS No. 00-001-1121) تطبیق داده شده اند را نشان می دهد. میانگین اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر که با معادله (۲) بیان می شود محاسبه شد:

$$d_{XRD} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$



شکل ۱. الگوی XRD نمونه ساخته شده

که در آن λ ، طول موج اشعه x با هدف مس و β (برحسب رادیان) که نشان دهنده پهنا در نصف مقدار بیشینه (FWHM) بود و θ زاویه پراش براگ می باشد. میانگین اندازه بلورکها (حاصل از مشخصه یاب XRD به همراه میانگین قطر ذرات (حاصل از مشخصه یاب $FESEM$) و نیز ویژگی های مغناطیسی در جدول ۱ آورده شده اند.

¹ X-Ray Diffraction

² Field-Emission Scanning Electron Microscopy

³ Vibrating Sample Magnetometer

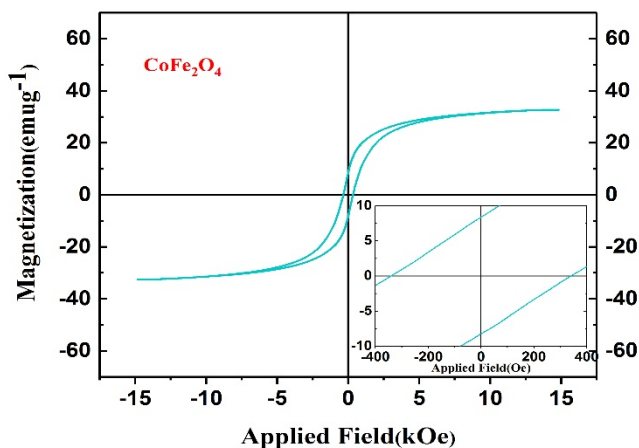
حلقه پسماند نمونه ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده که مغناطش اشباع و میدان وادارندگی مستخرج از آن در جدول ۱ آورده شده‌اند. نمودار بزرگ‌نمایی شده حلقه پسماند جهت وضوح مقدار میدان وادارندگی نیز در داخل شکل آورده شده است.

برای درک جزئیات بیش‌تر در مورد ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، پس از اندازه‌گیری حلقه پسماند، از مشخصه‌یابی منحنی بازگشتی مرتبه اول ¹FORC به‌عنوان ابزاری قدرتمند و به نوعی تأییدکننده اطلاعات حاصل از حلقه پسماند استفاده شده است. نمودار مربوطه در شکل ۳ آمده است. یکی از خروجی‌های مهم مشخصه‌یاب FORC تعیین درصد نانوذرات سوپرپارامغناطیس (SP%) موجود در نمونه است که مقدار محاسبه‌شده این کمیت برای نمونه ساخته شده ۲۵ درصد بود که در جدول ۱ نیز آورده شده است.

تصویر FESEM به همراه نمودار توزیع سایز نانوذرات در شکل نشان داده شده است که میانگین اندازه ذرات محاسبه‌شده از روی این تصویر (با استفاده از نرم‌افزار DigiMizer) در جدول ۱ آمده است.

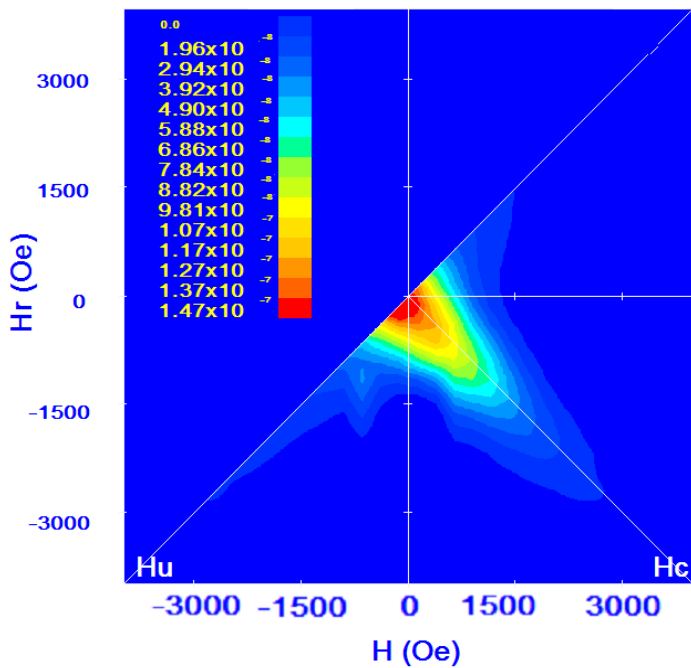
جدول ۱. مشخصه‌های ساختاری (میانگین اندازه بلورک‌ها و میانگین قطر ذرات نمونه به ترتیب از XRD و FESEM) و مشخصات مغناطیسی حاصل از VSM و FORC

Sample	\bar{d}_{XRD} (nm)	\bar{d}_{FESEM} (nm)	M_s (emu/g)	HC (Oe)	SP Fraction (%)
CoFe ₂ O ₄	۱۵/۳	۳۰	۳۲/۷	۳۴۰/۵	۲۵

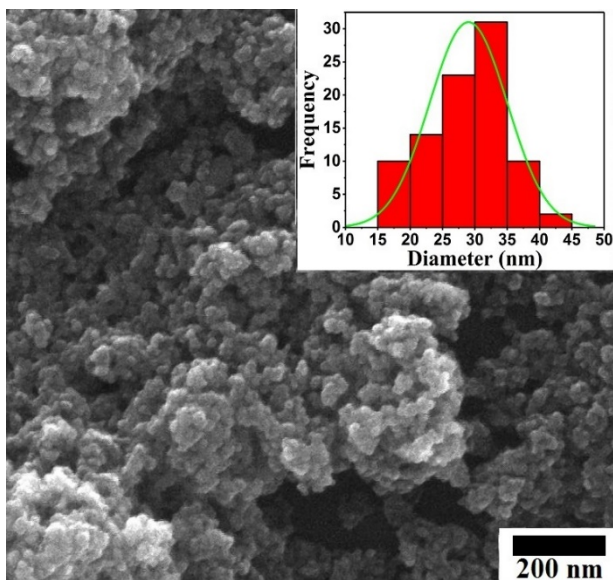


شکل ۲. منحنی مغناطش نانوذرات ساخته شده

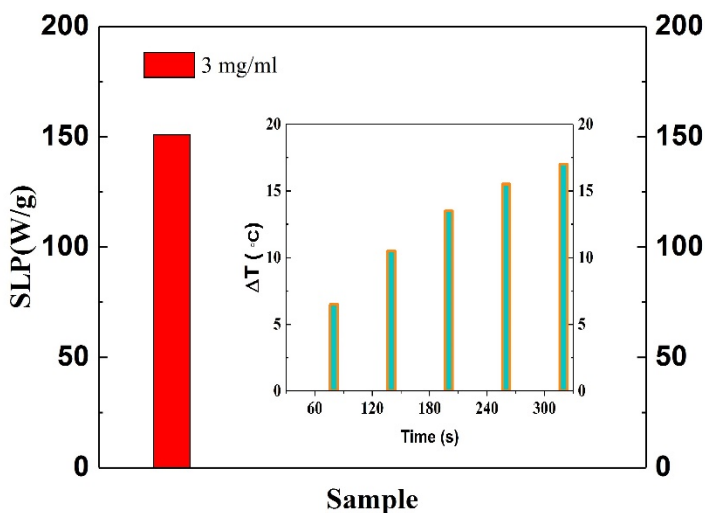
¹ First-order reversal curve



شکل ۳. نمودار FORC نانوذرات نمونه



شکل ۴. تصویر FESEM نانوذرات فریت کبالت ساخته شده.



شکل ۵. مقادیر افزایش دما و مقدار SLP نمونه

شکل ۵ نمودار افزایش دمای نمونه در معرض میدان مغناطیسی متناوب با شدت ۴۰۰ اورستد و فرکانس ۴۰۰ کیلوهرتز در بازه زمانی ۵ دقیقه به همراه مقدار SLP نمونه را نشان می‌دهد. به منظور اندازه‌گیری‌های هایپرترمیای مغناطیسی برای محاسبه SLP، ابتدا فروفلوئید شامل نانوذرات با غلظت در محیط آب مقطر آماده شد و برای پخش‌شدگی نانوذرات از حمام همگن‌ساز به مدت ۳۰ دقیقه به کار رفت. حرارت تولیدشده توسط نانوذرات توسط یک دستگاه هایپرترمیای مغناطیسی اندازه‌گیری شد. فروفلوئید مربوطه در دستگاه هایپرترمیای در معرض میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس ۴۰۰ KHZ و شدت میدان ۴۰۰ اورستد قرار گرفت. مقدار SLP با استفاده از معادله (۱) در پایان دقیقه اول محاسبه شد. مقدار SLP برابر ۱۵۱ W/g اندازه‌گیری شد که با توجه به کارهای انجام شده توسط دیگران [۲۳] مقدار مطلوبی به شمار می‌رود. با توجه به جدول ۱ میدان وادارندگی نمونه، مقدار نسبتاً بالایی است (قابل ملاحظه بودن مساحت داخل حلقه پسماند) که باعث می‌شود در رقابت بین سازوکارهای اتلاف حلقه پسماند و واهلش‌های نیل و براونی، سازوکار اتلاف حلقه پسماند نقش غالب را داشته باشد. به‌طور متناظر مقدار SP% (25%) نیز تأییدکننده این مطلب است که به دلیل پایین بودن درصد نانوذرات سوپرپارامغناطیس موجود در نمونه سهم دو سازوکار دیگر یعنی نیل و براونی، نقش چندانی ندارد.

نتیجه‌گیری

نانوذرات فریت کبالت (CoFe₂O₄) با ریخت‌شناسی شبه‌کروی با روش هم‌رسوبی ساخته شدند. میانگین قطر ذرات برابر ۳۰ نانومتر تخمین زده شدند. مشخصه‌یابی‌های مغناطیسی انجام‌شده نشان دادند که نمونه محتوی ۲۵ درصد

نانوذرات سوپرپارامغناطیس می‌باشد. در اندازه‌گیری هایپرترمیای مغناطیسی نمونه با غلظت $\left(\frac{3mg}{ml}\right)$ در محیط آب مقطر مقدار SLP نمونه برابر برابر ۱۵۱ W/g محاسبه شد.

بالا بودن مقدار میدان وادارندگی ذرات نمونه (۳۴۰/۵ Oe) و به‌موازات آن، پایین بودن مقدار SP% نمونه نشان می‌دهند که از میان سه سازوکار مؤثر در تولید گرما سازوکار اتلاف حلقه پسماند، نقش غالب را دارد و تأثیر دو سازوکار دیگر یعنی واهلش‌های براونی و نیل قابل صرف‌نظر است.

Reference

1. Abed, J., Ghoreishi, Z.F.S., Hosseini-Nami, S., Mehrzadi, S., Shakeri-Zadeh, Kamrava, A. (2016), Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications, *Journal of Controlled Release* 235, 205-221.
2. Rosensweig, R.E. (2002), Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *Journal of magnetism and magnetic materials* 252, 370-374.
3. Jordan, A., Scholz, R. P., Wust, H. (1999), Fähling, R. Felix, Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* 201, 413-419.
4. Overgaard, J. (1984), *Hyperthermic Oncology, Review lectures, (1985) symposium summaries and workshop summaries*, Taylor & Francis Group.
5. Perigo, E.A., Hemery, G., Sandre, D., Ortega, E., Plazaola, F., Teran, F.J. (2015) Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Applied Physics Reviews* 2, 041302.
6. Yasemian, AR., Kashi, MA., Ramazani, A. (2019), Surfactant-free synthesis and magnetic hyperthermia investigation of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles at different reaction temperatures. *Materials Chemistry and Physics*;230:9-16.
7. Medal, W., Shorey, R., Gilchrist, W., Barker, R. (1959) , Mechanism and construction, *AMA Archives of Surgery* 79, 427-431R. Controlled radio-frequency generator for production of localized heat in intact animal:
8. Gordon, R., Hines, J., Gordon, D. (1979), Intracellular hyperthermia a biophysical approach to cancer treatment via intracellular temperature and biophysical alterations, *Medical Hypotheses* 5, 83-102.
9. Pradhan, P. J., Giri, F. Rieken, C., Koch, O., Mykhaylyk, M., Döblinger, R., Banerjee, D., Bahadur, C. (2010), Targeted temperature sensitive magnetic liposomes for thermo-chemotherapy, *Journal of Controlled Release* 142, 108-121.
10. Nemati Z., Alonso J., Rodrigo I., Das R., Garaio E., García JAn. et al. (2018) , Improving the heating efficiency of iron oxide nanoparticles by tuning their shape and size. *The Journal of Physical Chemistry C*;122(4):2367-81.
11. Hedayatnasab, Z., Abnisa, F. (2017), Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, *Materials & Design* 123, 174-196.
12. Cullity, B.D., Graham, C.D. (2011), *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons.
13. Jagoo, M.Z. (2012), *Radio-Frequency Heating of Magnetic Nanoparticles*, thesis.
14. Reitz, J.R. , Milford, F.J., Christy, R.W. (2008), *Foundations of electromagnetic theory*, Addison-Wesley Publishing Company.
15. Salabas, A.H., Schüth, F. (2007), *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*, *Angewandte Chemie International Edition* 46, 1222-1244.
16. Lukawska, A.B. (2014), *Thermal Properties of Magnetic Nanoparticles in External ac Magnetic Field*, thesis.
17. Thanh, N.T. (2012), *Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications*, CRC press.

18. Koksharov, Y.A. (2009), Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions, *Magnetic nanoparticles*, 2011.
19. Carrey, J., Mehdaoui, B., Respaud, M. (2011), Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, *Journal of Applied Physics* 109, 083921.
20. Mehdaoui, B., Meffre, A., Carrey, J.S., Lachaize, L.M., Lacroix, M., Gougeon, B., Chaudret, M. R. espaud. (2011), Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study, *Advanced Functional Materials* 21, 4573-4581.
21. Obaidat, I., Issa, B., Haik, Y. (2015), Magnetic properties of magnetic nanoparticles for efficient hyperthermia, *Nanomaterials* 5, 63-89.
22. Hergt, R., Dutz, S., Müller, R. Zeisberger, M. (2006), Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, S2919.
23. Shahjuee T., Masoudpanah S.M., Mirkazemi S.M. (2017), Coprecipitation synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles for hyperthermia. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*; 50(2):105-10.