

## سنتر و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و خاصیت آنتی باکتریال نانو ذرات فریت کلسیم-منیزیم به روش عملیات گرمایی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سیده اعظم هاشمی<sup>۱</sup>، مرضیه هدایتی<sup>۱</sup>، محمود ناصری<sup>۱\*</sup>، سعیده قیاسوند<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، <sup>۲</sup> دانشکده علوم پایه، گروه زیست، دانشگاه ملایر

\* mahmoud.nasari55@gmail.com

### چکیده:

در این پژوهش خواص نوری، مغناطیسی و ضد باکتریایی نانوساختارهای کلسیم منیزیم مورد بررسی قرار گرفت. این نانو ساختارها در دمای کلسیناسیون ۵۰۰ K با روش ساده‌ای بنام عملیات گرمایی سنتز شد. تأثیر دمای کلسیناسیون بر میزان فاز بلوری، و مورفولوژی (ساختار ریز)، توسط تکنیک‌های مختلف، مانند پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی توسط طیف جذب (UV-VIS) مورد مطالعه قرار گرفت. خصوصیات مغناطیسی نانو مواد از جمله مغناطش اشباع (MS) و القای مغناطیسی (HC) توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزش (VSM) در دمای اتاق بررسی شد نتایج نشان داد نانوذرات کلسیم-منیزیم رفتار ابرپارامغناطیس دارند. خواص آنتی باکتریایی نمونه‌ها توسط باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس (*S aureus*) و باسیلوس (*Bacilli*) به عنوان باکتری‌های گرم مثبت و اشرشیا ایکالای (*E. coli*) به عنوان یک باکتری گرم منفی با روش کشت چمنی مورد بررسی قرار گرفت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ اردیبهشت ۱۳۹۹

### کلید واژه:

عملیات گرمایی؛ مغناطش اشباع؛ گاف انرژی؛ خواص آنتی باکتریال.

### ۱- مقدمه

در بین نانومواد، نانو فریت‌ها دسته مهمی از نانو مواد هستند. فریت‌ها به مواد مغناطیسی فوق‌العاده مفید برای طیف گسترده از برنامه‌های کاربردی مانند سیستم‌های الکترونیکی، سیستم جرقه‌زنی، پرتاتور، ایمپلنت‌های پزشکی، ساعت‌های مچی، هسته سیم پیچ‌ها، حسگرهای مغناطیسی و تجهیزات ضبط، ارتباطات از راه دور، نانوسیال‌های مغناطیسی، جاذب‌های ریزموجی و کاربردهای دیگر در بسامد

بالا تبدیل شده‌اند [۱ و ۲]. فریت، ساختار اسپینلی، دارای فرمول کلی  $M_8Fe_{16}O_{32}$  است. یون‌های اکسیژن چارچوب اسپینلی را می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن یک شبکه FCC به وجود می‌آورد و کاتیون‌های M و Fe به صورت بین نشینی در دو زیر شبکه چهاروجهی (جایگاه A) و هشت وجهی (جایگاه B) می‌نشینند. تعداد کل این جایگاه ۹۶ می‌باشد که ۶۴ عدد از آن‌ها جایگاه‌های تتراهدرال (A) هستند که در آن‌ها یک کاتیون به‌وسیله‌ی ۴ یون اکسیژن احاطه شده است. ۳۲ عدد از آن‌ها جایگاه‌های

اکتاهدرا (B) هستند که در آن‌ها یک کاتیون به‌وسیله‌ی ۶ یون اکسیژن احاطه شده است. چنانچه تمام این جایگاه‌ها با کاتیون‌های ۲ یا ۳ ظرفیتی پر شوند، بار مثبت شبکه بیشتر از بار منفی ناشی از آنیون‌های اکسیژن ۲ ظرفیتی خواهد شد و شبکه از لحاظ الکتریکی دچار عدم توازن خواهد شد. بنابراین از جایگاه تتراهدرا تنها ۸ عدد و از جایگاه اکتاهدرا تنها ۱۶ عدد پر می‌شوند تا توازن میان بارهای مثبت و منفی برقرار شده و اصل خنثی بودن بار در شبکه برقرار گردد. در صورتی که جایگاه‌های A با کاتیون‌های دو ظرفیتی و جایگاه‌های B با کاتیون‌های سه ظرفیتی اشغال شوند، فریت ساختار اسپینلی دارد، اگر جایگاه‌های A با کاتیون‌های سه ظرفیتی و جایگاه‌های B با کاتیون‌های دو ظرفیتی اشغال شوند، فریت ساختار اسپینلی وارون دارد. اگر این جایگاه‌ها با مخلوطی از کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی اشغال شوند، فریت اسپینل مخلوط داریم. ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی فریت‌ها به شدت به نحوه توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار و هشت وجهی وابسته است. این توزیع با انتخاب نوع روش ساخت و عملیات حرارتی تغییر می‌کند [۳]. فریت کلسیم-منیزیم فریت مخلوط است و به شدت به پیش ماده و شیوه ساخت وابسته است که این موضوع به‌خوبی در این پژوهش نشان داده شده است. تا کنون مطالعات زیادی بر روی فریت‌های اسپینل حاوی فلزات واسطه مانند آهن، نیکل، کبالت، منگنز و روی انجام شده است. اما پژوهش‌های محدودی در مورد فریت اسپینل حاوی فلزات قلیایی خاکی مانند فریت کلسیم و منیزیم انجام شده است. از آنجایی که بسیاری از

کاتیون‌های فلزی مانند کبالت، نیکل و منگنز بصورت ذاتی دارای سمیت برای محیط زیست هستند. از آن طرف فریت کلسیم و منیزیم می‌تواند در کاربردهای بیولوژیکی نقش موثری را ایفا کند [۴ و ۵]. نانوذرات ابرپارامغناطیس فریت منیزیم به‌دلیل ویژگی‌های منحصر بفرد مغناطیسی و ارتباط فراوان آن با فن‌آوری‌های جدید از جمله تشدید مغناطیسی داروهای حاجب در تصویربرداری مغناطیسی (طول عمر داده‌ها در ذخیره سازی اطلاعات با MRI) چگالی بالا، فن‌آوری سیالات فرومغناطیسی و سردسازی مورد استفاده قرار گرفته است [۶ و ۷]. در چند دهه‌ی اخیر به دلیل اهمیت و کاربرد چشمگیر نانو فریت‌ها، این مواد به روش‌های گوناگون از جمله سل-ژل، سونوشیمی، روش شیمیایی، و مایکروویو [۸]، سنتز شده‌اند. اما استفاده از آن در یک مقیاس بزرگ دشوار است زیرا روش‌های ذکر شده به دلیل پرهزینه بودن، دمای واکنش بالا، زمان واکنش طولانی، فرآورده‌های سمی تولید شده و آسیب‌های جبران ناپذیر به محیط زیست در این پژوهش برای سنتز نانو فریت‌ها از یک روش نوین و ساده کم هزینه و سازگار با محیط زیست بنام روش عملیات گرمایی استفاده شده است این روش علاوه بر مقرون به صرفه بودن توانسته خواص و ویژگی‌های کاربردی متفاوتی در صنعت و پزشکی نسبت به سایر روش‌ها برای نانو فریت ایجاد کند [۹-۱۱].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش از آب مقطر به عنوان حلال و از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و



قرار داده شد تا مرحله اول خشک سازی صورت پذیرد. ماده خشک شده در ادامه به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب شد تا پودری صاف و یک دست بدست آید. در نهایت پودر حاصل به منظور کلسینه شدن و شکل‌گیری نانوبلور در دمای ۷۷۳ کلوین برای به مدت نه ساعت در کوره قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس با استفاده از دستگاه پراش اشعه‌ی X مدل Philips و PW1730 و با طول‌موج  $\lambda=1/54$  آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. که اطلاعاتی راجع به آنالیز فازی، تعیین پارامترهای شبکه بلوری، اندازه‌ی متوسط دانه‌های بلوری، وجود ناخالصی در نمونه و... در اختیارمان قرار می‌دهد. با توجه به تفسیر الگوهای پراش X، نمونه‌های کلسینه شده در صفحات براگ (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۴۴۰) در همه‌ی نمونه‌ها دیده می‌شود. در این صفحات تشکیل ساختار ارتورومبیک برای فریت کلسیم و مکعبی برای همه‌ی نمونه‌های فریت کلسیم-منیزیم تأیید شده است. که به ترتیب با الگوی استاندارد (گروه فضایی Pnma, ICDD:00-047-1744, Z=4) و (Cubic, Orthorhmic, ICDD:00-036-039, Z=8; Fd<sup>3</sup>m, گروه فضایی ICDD:00-036-039) مطابقت داشتند [۱۰]. فازهای ناخالص  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و MgO در نانوذرات فریت منیزیم،  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و CaFe<sub>3</sub>O<sub>5</sub> و CaFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در نانوذرات فریت کلسیم و نانوذرات فریت ترکیبی کلسیم-منیزیم مشهود است. وجود فاز ناخالصی  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در همه‌ی غلظت‌ها

عاملی برای پایدارسازی این نانوذرات استفاده شد. نیترات کلسیم Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O، نیترات آهن Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O و نیترات منیزیم Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.9H<sub>2</sub>O با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت Aldrich Sigma خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوذرات فریت، کلسیم-منیزیم با استفاده از پراش اشعه ایکس با طول موج  $\lambda=1/54$  آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ریخت‌شناسی و اندازه‌میانگین نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. از طیف‌سنج تبدیل فوریه (FT-IR) برای تعیین ساختار مولکولی و شناسایی گروه‌های عاملی و دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه لرزان (VSM) جهت اندازه‌گیری خواص مغناطیسی، مواد مغناطیسی به کار گرفته شد و از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-visible) برای تعیین گاف انرژی استفاده شد. با استفاد از روش کشت چمنی خواص آنتی باکتریال این نانو ترکیب بررسی شد.

#### ۲-۲- روش انجام آزمایش

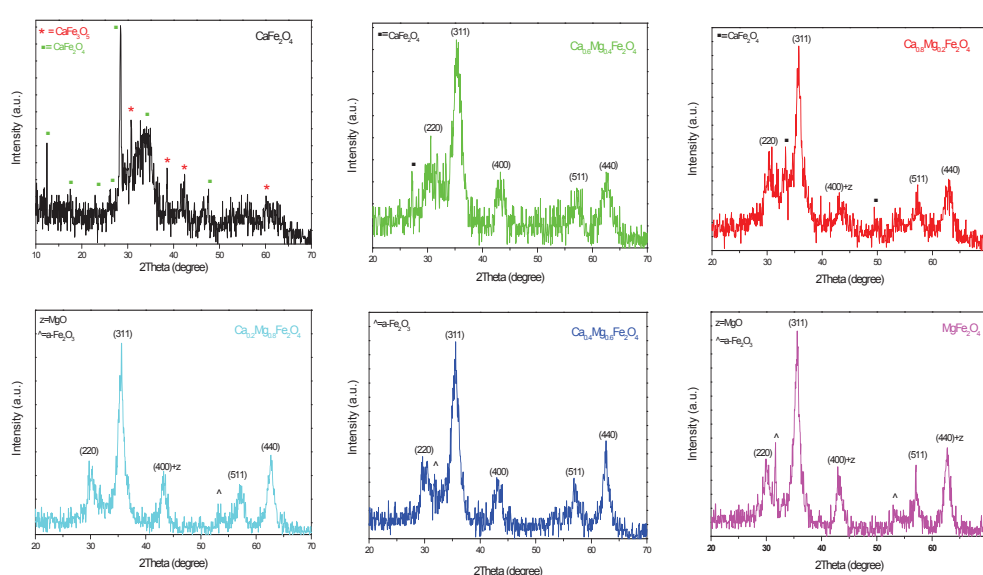
سنتز نانوذرات فریت (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) با استفاده از روش عملیات گرمایی در مراحل مختلف: مخلوط کردن پیش ماده‌ها (mixing)، ژل شدن (gelation)، خشک کردن (drying)، آسیاب کردن (comminute)، کلسینه کردن (calcination) انجام شد در ابتدا یک محلول آبی با حل ۳/۵ گرم PVP در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۳۶۳ کلوین روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس نیترات‌های کلسیم، آهن و منیزیم با مقادیرهای متفاوتی در فاصله اندکی از هم به محلول مورد نظر اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت داخل آون با دمای ۳۷۳ کلوین

تمامی اشکال به طور خلاصه و برای مقایسه بهتر در شکل (۲) جمع شده است [۱۳ و ۱۴]. با استفاده از پراش پرتو ایکس پارامتر ثابت شبکه (a) برحسب انگستروم با استفاده از رابطه (۱) از  $8/84$  تا  $8/27$  به دست آمد. در رابطه (۱) فاصله صفحات براگ a پارامتر ثابت شبکه h, k و l اندیس های میلر است. اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شر (۲) محاسبه گردید.

$$\alpha = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

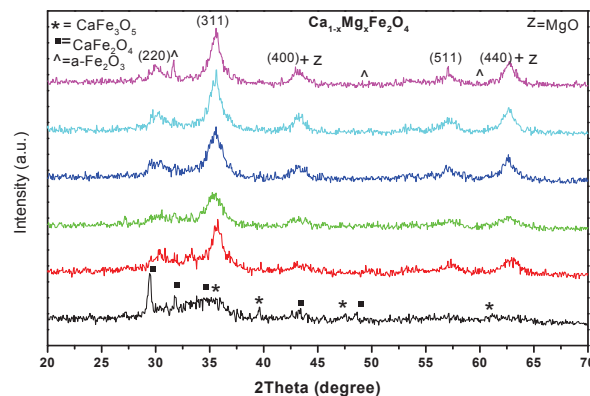
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

در رابطه (۲) d اندازه دانه کریستالی  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس و  $\beta$  پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) برحسب رادیان است و  $\theta$  زاویه پراش می باشد. مقادیر به دست آمده از غلظت های مختلف نمونه ها در جدول (۱) درج گردیده است.



شکل ۱- نمودار پراش پرتو ایکس در شش غلظت به صورت مجزا

حاکی از آن است که یون  $Fe^{+3}$  از جایگاه B به جایگاه A انتقال داده شده است [۱۲، ۸-۱۴]. همچنین شرایط گرما و افزایش غلظت کاتیون ها باعث می شود که بعضی از یون های  $Fe^{+3}$  از جایگاه B به جایگاه A و همچنین تعداد مشابهی از یون های  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند به این ترتیب یون های  $Fe^{+3}$  در جایگاه A و یون های  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  در جایگاه B انباشته می شوند که باعث ایجاد یک حالت ترکیبی جدید در آن می شود. به این ترتیب برهم کنش گشاور یون ها در جایگاه مختلف A-B بیشتر از A-A و B-B می شود همچنین در بعضی از غلظت ها، به علت تغییر مقدار اکسیژن موجود در ماده، اکسیدهای ناخالص MO که M شامل پیوند یون های  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  با اکسیژن (CaO, MgO) است تشکیل می شود. با استفاده از این تفسیر می توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت Mg و Ca، شدت فاز MO در ساختار شبکه نیز افزایش پیدا می کند در شکل (۱) نمودارهای پراش پرتو ایکس در شش غلظت مجزا نشان داده شده است. و نمودار



شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس نانو ذرات ترکیبی  $Ca_{1-x}Mg_xFe_2O_4$  به صورت تجمیع

جدول ۱- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس برای  $Ca_{1-x}Mg_xFe_2O_4$

نمونه	$a(\text{\AA})$	Cristal Size(nm)
$x=0$	۸/۸۴	۵۹/۲
$x=0/۲$	۸/۶۵	۴۹/۵
$x=0/۴$	۸/۵۴	۵۱/۱
$x=0/۶$	۸/۴۸	۶۴/۶
$x=0/۸$	۸/۳۸	۷۳/۶
$x=۱$	۸/۲۷	۴۱/۶

جذبی  $۳۴۳۸\text{cm}^{-1}$ ،  $۱۶۳۶\text{cm}^{-1}$  و  $۱۴۵۷\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی O-H، C=O، H-O-H و در نهایت قله‌ی وارون جذبی  $۱۴۵۷\text{cm}^{-1}$  را می‌توان به پیوند H-C نسبت داد [۱۵]. حضور قله وارون جذبی  $۱۵۰۰-۱۰۰۰\text{cm}^{-1}$  در نمونه‌ها نشان از وجود C-O در ترکیبات دارد. قله وارون جذبی موجود در  $۱۴۰۰\text{cm}^{-1}$  تا  $۱۵۰۰\text{cm}^{-1}$  و  $۳۴۳۸-۳۷۷۱\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند H-O-H، O-H بوده [۸]. و قله وارون جذبی  $۸۵۲\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Ca-Fe می‌باشد [۱۶]. قله‌های وارون جذبی  $۱۶۰۰-۱۷۰۰\text{cm}^{-1}$  مربوط به مد ارتعاشی C=O و قله وارون جذبی  $۲۹۲۵\text{cm}^{-1}$  تا  $۳۴۳۸\text{cm}^{-1}$  و قله وارون جذبی

### ۳-۲- بررسی نتایج طیف‌سنج

#### مادون قرمز (FT-IR)

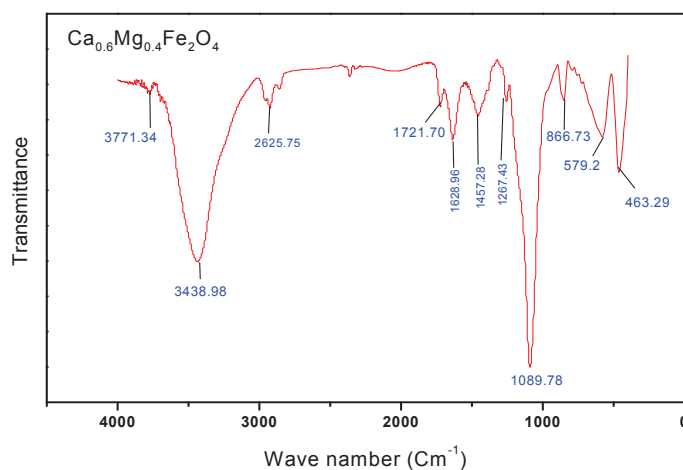
برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانو ساختارهای تهیه شده، نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم، با طیف‌سنج مادون قرمز در محدوده‌ی عدد موجی  $۴۰۰\text{cm}^{-1}$  تا  $۴۰۰۰\text{cm}^{-1}$  مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۳) طیف مادون قرمز (FT-IR) این نانو ذرات، به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و مدهای ارتعاشی در محدوده‌ی عدد موجی  $۴۰۰\text{cm}^{-1}$  تا  $۴۰۰۰\text{cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. قله وارون جذبی در  $۱۰۸۹/۷۵\text{cm}^{-1}$  مربوط به C-O-C و همچنین قله وارون

بررسی‌ها نشان داد که با افزایش غلظت منیزیم، مغناطش اشباع و پسماند در برخی غلظت‌ها افزایش و در برخی غلظت‌ها کاهش یافته است که این افزایش و کاهش، می‌تواند ناشی از توزیع مجدد کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B باشد. این توزیع مجدد کاتیون‌ها می‌تواند ناشی از روش عملیات گرمایی و نوع سنتز مواد باشد [۱۸-۲۰]. شرایط گرمایی باعث می‌شود که بعضی از یون‌های  $Fe^{+3}$  از جایگاه B به جایگاه A و همچنین تعداد مشابهی از یون‌های  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند. به این ترتیب یون‌های  $Fe^{+3}$  در جایگاه A و یون‌های  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  در جایگاه B انباشته می‌شوند که باعث ایجاد یک حالت ترکیبی جدید در آن می‌شود. به این ترتیب برهم‌کنش گشتاور یون‌ها ناشی از A با B بیشتر از A با A و B با B می‌باشد و این می‌تواند باعث افزایش مغناطش اشباع در این نانو ذرات شود [۲۲، ۲۱، ۸]. بررسی‌ها نشان داد که مقادیر مغناطش اشباع Ms با افزایش اندازه نانو ذرات، در برخی غلظت‌ها افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که سطح خارجی این نانو ذرات از گشتاورهای بی‌نظمی تشکیل شده که مانع از هم‌جهت شدن گشتاورهای

$1256\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H می‌باشد. در تمامی این ساختارها دو جذب اصلی در محدوده  $400-600\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که به مدهای ارتعاشی ( $\nu_2$  و  $\nu_1$ ) یعنی پیوند کاتیون با اکسیژن در جایگاه تتراهدرال و اکتاهدرال  $M_{Octa} \leftrightarrow O$ ،  $M_{Tetra} \leftrightarrow O$  مربوط می‌شود. اختلاف این دو مد ارتعاشی مربوط به ارتعاشات فلز اکسیژن بوده و اختلاف موجود میان مقادیر  $\nu_2$  و  $\nu_1$  ناشی از کوتاه‌تر بودن طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه اکتاهدرال نسبت به طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه تتراهدرال می‌باشد. شکل (۳) نمودار FT-IR را برای یک نمونه با غلظت ۰/۴ را نشان می‌دهد [۱۷].

### ۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

در این بخش خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) مورد بررسی قرار گرفته است. حلقه‌های پسماند نانوذرات مغناطیسی شش نمونه در دمای ۷۷۳ کلوین در شکل‌های ۴ و ۵ به صورت مجزا و در یک صفحه نشان داده شده‌اند. نتایج حاصل از نمودار نشان می‌دهد که همه‌ی نمونه‌های نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم کلسینه شده، رفتار سوپر پارامغناطیس را از خود نشان دادند.



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه  $(Ca_{0.6}Mg_{0.4}Fe_2O_4)$

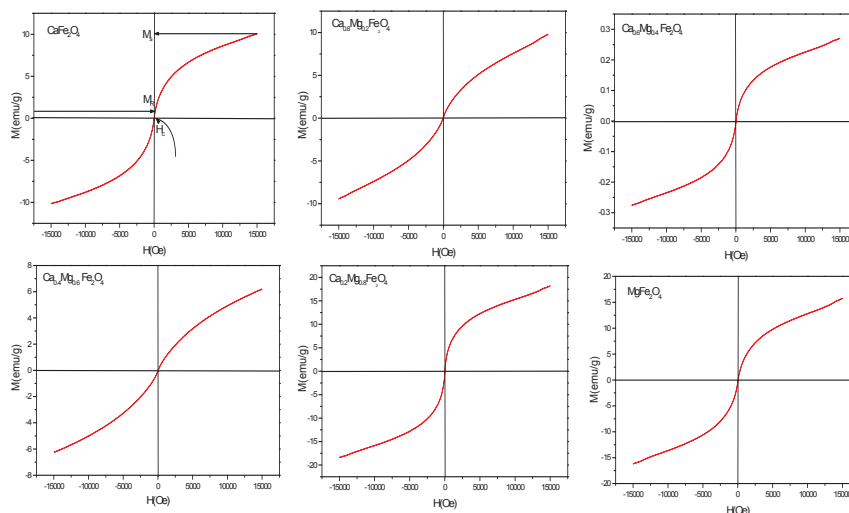


نتایج حاصل از آن، اندازه‌گیری میانگین نانوذرات بعد از کلسینه شدن را برای نمونه‌ای با  $x=0.4$  ( $64/53$ ) نانومتر تخمین زد. که توافق خوبی با نتایج حاصل از XRD و محاسبه حاصل از رابطه شرر دارد. این ذرات دارای ساختار مکعبی بوده و نوع اسپینل آن یک اسپینل ترکیبی است. با توجه به تصاویر، تجمع ذرات در برخی از نواحی می‌تواند به دلیل مغناطش بالای نمونه‌ها و برهمکنش‌های دوقطبی مغناطیسی ذرات پخت داده‌شده باشد [22-24]. عامل دیگری که می‌تواند در حجم ذرات در روش عملیات گرمایی نقش داشته باشد این است که با بالا رفتن دما ذرات کوچک‌تر در یکدیگر ذوب‌شده و تبدیل به ذرات بزرگ‌تری می‌شود. علاوه بر همه‌ی این‌موارد عامل دیگری که می‌تواند در تجمع ذرات در یک نقطه مؤثر باشد نامتقارن بودن فضای داخل کوره‌ی الکتریکی است، چون دما به‌طور یکنواخت به تمام نقاط ماده موردنظر نمی‌رسد [23]. شکل (۶) تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوذرات کلسیم-منیزیم می‌باشد.

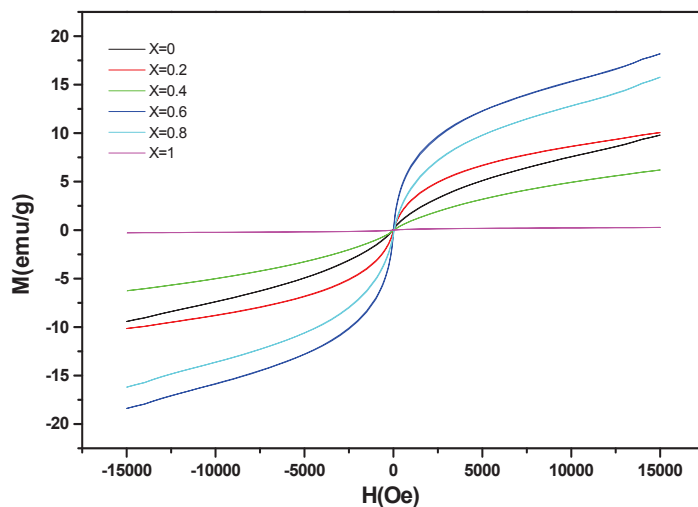
داخلی این نانو ذرات با جهت میدان اعمالی می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع برای ذراتی با اندازه‌ی بزرگ‌تر، در برخی غلظت‌ها افزایش و در برخی غلظت‌ها کاهش می‌یابد. کوچک‌ترین مغناطش اشباع نانو ذرات فریت کلسیم-منیزیم در  $x=0.4$  ( $0.138 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ ) بود و بزرگ‌ترین مغناطش اشباع در  $x=0.6$  ( $18.268 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ ) است تمامی مقادیر اندازه‌گیری شده از آزمایش VSM در جدول (۲) درج شده است.

### ۳-۴- بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم را نشان می‌دهد تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نمونه‌ایی با  $x=0.4$  می‌باشد. با توجه به تصاویر، نانوذرات کاملاً ابعاد نانومتر را دارا بوده و به‌صورت مجزا از یکدیگر با توزیع و اندازه یکنواختی تشکیل شده‌اند، که اندازه میانگین این ذرات به‌وسیله، نرم‌افزار (Digimizer) مورد بررسی قرار گرفته و محاسبه شد. که



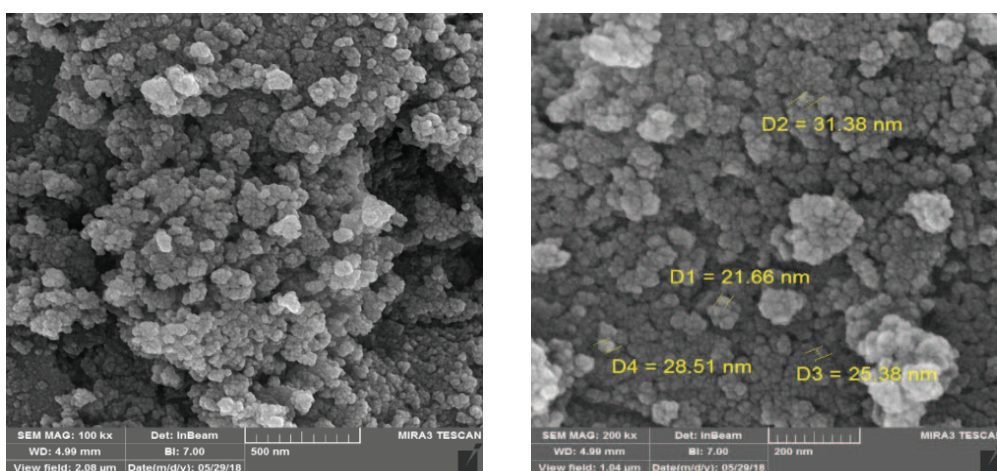
شکل ۴- نمودار حلقه پسماند نانوذرات  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  به صورت مجزا



شکل ۵- نمودار حلقه پسماند نانوذرات  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  به صورت تجمیع

جدول ۲- پارامترهای مغناطیسی و گاف انرژی نانو ترکیب  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

$E_g$	$R = M_r/M_s$	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)	نمونه
۲/۰۱۸	۰/۰۸۱	۰/۸۲۵	۲۹/۸۶	۱۰/۱۸	$x=0$
۲/۰۲۴	۰/۰۳۹	۰/۳۸۸	۸/۵۳	۹/۸۳۱	$x=0/2$
۲/۰۱۶	۰/۱۷۴	۰/۰۴۷	۲۶/۰۲	۰/۲۷۰	$x=0/4$
۲/۰۱۳	۰/۰۵۵	۰/۳۴۵	۵۹/۷۲	۶/۲۴۶	$x=0/6$
۲/۰۰۲	۰/۱۷۲	۳/۱۵	۲۰/۰۵	۱۸/۲۱۱	$x=0/8$
۱/۹۸۳	۰/۱۰۵	۱/۶۶۴	۵۹/۷۲	۱۵/۷۶۶	$x=1$



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مربوط به نانو ذرات  $\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$





### ۳-۵- بررسی خواص اپتیکی

یکی از مهم‌ترین ویژگی مواد، گاف نوری انرژی است که گزینه مناسبی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی می‌باشند. مقادیر انرژی متناسب با گاف انرژی ( $E_g$ ) نوار ظرفیت و رسانش با استفاده از رابطه‌ی زیر که به رابطه تاک مشهور است به دست می‌آید [۲۴].

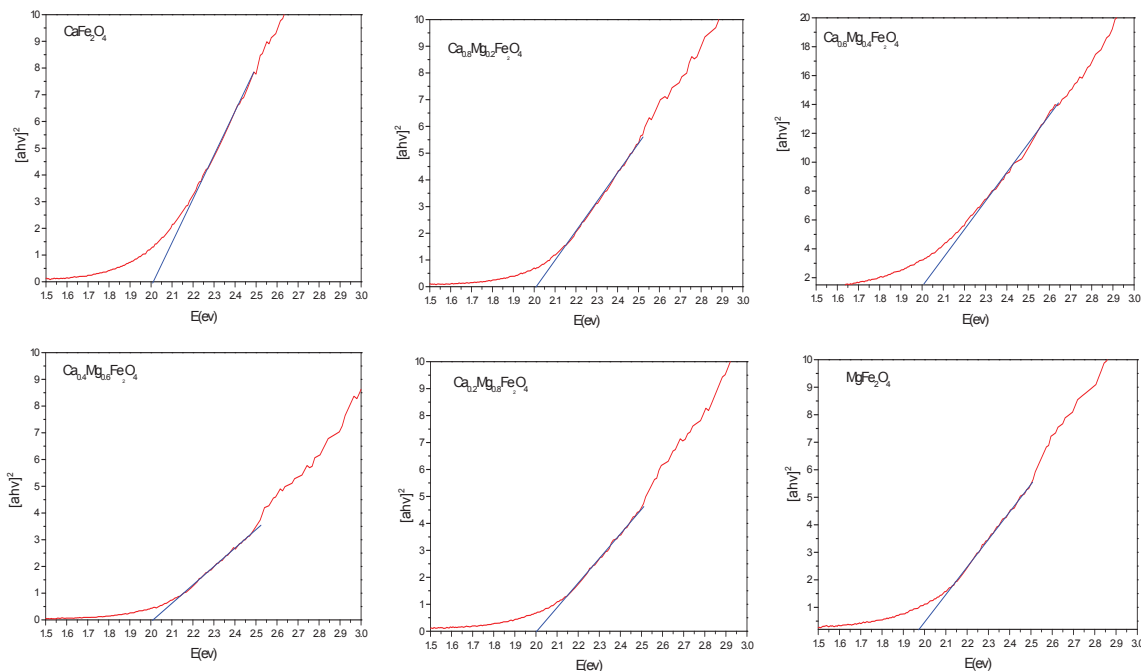
$$\alpha_{hv} = \alpha_0 (E - E_g)^n \quad (3)$$

در رابطه بالا،  $\alpha_0$  یک مقدار ثابت بوده که شعاع بور نام دارد.  $E=hf$  انرژی فوتون ورودی و  $\alpha$  نیز ضریب خطی جذب است. توان ( $n$ ) پارامتری است که وابسته به نوع انتقال بین نوارها است بدین ترتیب که:  $n=1/2$  و  $n=3/2$  برای گذارهای مجاز و ممنوع مستقیم بین نوارها در نظر گرفته می‌شود.  $n=2$  و  $n=3$  به ترتیب برای گذارهای بین نواری غیرمستقیم مجاز و ممنوع در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. شکل (۷) نمودار  $[\alpha_{hv}]^2$  برحسب گاف انرژی برای غلظت‌های متفاوت نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم را نشان می‌دهد.

با استفاده از رابطه (۳) مقادیر گاف انرژی به دست می‌آید نتایج حاصل حاکی از آن است که با افزایش غلظت منیزیم در نانو ترکیب کلسیم-منیزیم گاف انرژی کاهش یافته است. این مقادیر در جدول (۲) نشان داده شده است. یکی از دلایل کاهش گاف انرژی، این است که با افزایش غلظت منیزیم اندازه ذرات افزایش پیدا کرده است که نتایج حاصل از رابطه شرر ادعای ما را ثابت می‌کند. با افزایش اندازه ذرات فضای بین‌اتمی و ارتعاشات شبکه افزایش پیدا کرده و سبب می‌شود که فاصله بین‌اتمی و پتانسیل الکترون‌ها در ماده کاهش یابد، در نتیجه گاف انرژی کاهش می‌یابد.

### ۳-۶- روش بررسی خواص آنتی باکتریال

پس از استریل کردن محیط کار با شعله، با استفاده از سوپ یا فالکون از سه محیط کشت مایعی که قبلاً در هر یک از آن‌ها یکی از سه باکتری گرم منفی و گرم مثبت (*E. coli*, *Stahylococcus*, و *Bacil*) کشت داده شده بود، نمونه برداشته شد و به سه لوله آزمایش حاوی محیط کشت مایع باکتری اضافه شد و پس از نامگذاری، این سه لوله آن‌ها به مدت ۱۸ ساعت درون انکوباتور قرار داده شد تا فرصت لازم را برای تکثیر داشته باشند. پس از ۱۸ ساعت نمونه‌ها از انکوباتور خارج و مشاهده شد که محیط شفاف کشت کدر شده است که نشان دهنده رشد باکتری می‌باشد مجدداً در مجاورت شعله درب محیط کشت برداشته شد سوپ را در محلول باکتری فرو برده و پس از اطمینان از آغشته شدن آن به روش کشت چمنی روی محیط کشت جامد نوترینت آگار باکتری‌ها کشت داده شدند برای هر باکتری به طور مجزا محیط کشت جامد آماده شد. سپس اثر آنتی‌باکتریال ترکیبات نانو ذرات کلسیم-منیزیم را روی سه باکتری بررسی شد با آغشته کردن کاغذهای صافی پانچ شده با مخلوط نانو ترکیبات کلسیم-منیزیم و آب اتوکلاو شده دیسک آنتی بیوتیکی تهیه شد. از هر ترکیب سه دیسک تهیه شد و هر کدام روی سه باکتری با فاصله ۲ سانتی‌متر از دیواره پلیت به حالت عقربه ساعت قرار داده شد. پس از مدت زمان معین مشاهده شد که با افزایش غلظت کلسیم در این نانوترکیب قطر عدم هاله رشد باکتری افزایش یافته است. مشاهدات در جدول (۳) گزارش شده است.



شکل ۷- نمودار مربوط به گاف انرژی نانوذرات فریت  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

جدول ۳- نتایج بررسی خواص آنتی باکتریال نانو ترکیب کلسیم منیزیم

Bacil		Stahylococcus		E.coli		نام نانو ترکیب
قطر هاله (mm)	جوابدهی	قطر هاله (mm)	جوابدهی	قطر هاله (mm)	جوابدهی	
ناچیز	+	۰	-	۰	-	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$
۱۴	+	۱۱	+	۱۳	+	$\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$
۱۰	+	۱۰	+	۱۱	+	$\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$
۱۶ باکلنی	+	۳۴	+	۱۸	+	دیسک کنترل سفالکسین

[۲۶-۲۸]. نانوتکنولوژی با ذراتی با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر سر و کار دارد. نانوذرات انواع مختلفی دارند که در این میان نانوذرات فلزی با اثرات ضد میکروبی گسترده، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. از میان نانوذرات فلزی نیز نانوذرات فلزات قلیایی و ویژگی‌های ضد میکروبی گسترده دارند به دلیل میل ترکیبی پایین با سایر عناصر، مقاومت بالا در برابر اکسید شدن و ویژگی‌های نوری و...

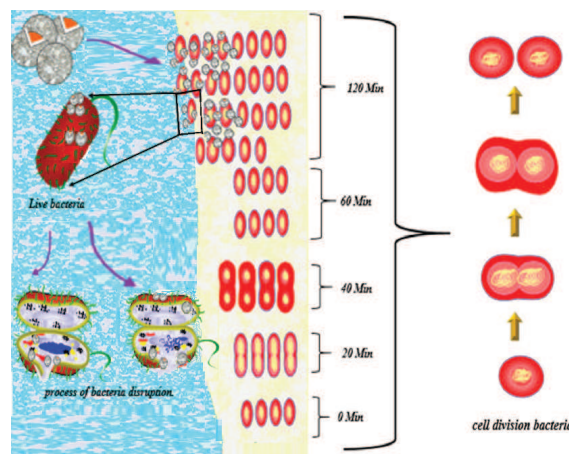
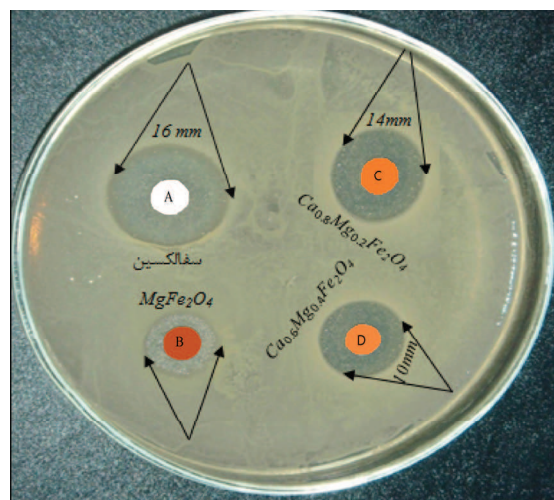
### ۳-۶-۱- نتایج به دست آمده از اثرات بررسی خواص آنتی باکتریال

از آن جایی که در عصر حاضر مقاومت باکتری‌های مختلف به آنتی بیوتیک‌ها در حال افزایش است، بسیاری از پژوهشگران در پی یافتن روشی هستند که میزان آنتی بیوتیک مصرفی را کاهش داده و همزمان اثر بهتر و موثرتری در روند حذف سلول‌های باکتریایی داشته باشد



نمایند. پس از ورود نانوذره به درون سلول باکتری، به ملکول‌های DNA و RNA متصل شده و از نسخه برداری و همانندسازی جلوگیری می‌کنند و یا با اتصال به زیر واحدهای ریبوزوم و مولکول‌های tRNA عمل ترجمه و پروتئین سازی را متوقف می‌نمایند [۳۰]. در نتیجه تمامی این اتفاقات، سلول‌های باکتریایی دیگر نمی‌توانند تقسیم شوند و جمعیت باکتریایی رفته رفته کاهش می‌یابد [۳۱]. نتایج حاصل این ادعا را تایید می‌کند. در شکل ۸ تصویر شماتیک این فرآیند برای باکتری Bacil نشان داده شده است.

کاربردهای بسیاری را در زمینه‌های دارویی و پزشکی به خود اختصاص داده‌اند. اندازه کوچک این ذرات و نسبت سطح به حجم بالا سبب می‌شود به سلول هدف خود بهتر متصل شوند از این رو خاصیت ضدباکتریایی قابل توجهی را از خود بروز می‌دهند [۲۷، ۲۸]. این ذرات می‌توانند با نیروی الکترواستاتیک به سطح باکتری هدف متصل شده [۲۵] و با تخریب دیواره سلولی سبب نشت محتوای درون سلولی باکتری به بیرون شوند و با تخریب شیب پروتونی از سنتز ATP ممانعت می‌کنند همچنین با اتصال به آنزیم‌های زنجیره تنفسی و آنزیم‌های سطح سلول، آن‌ها را غیرفعال



شکل ۸- تصویر شماتیک نحوه اثر گذاری نانو ذرات بر روی باکتری

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تولید نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم به روش عملیات گرمایی صورت گرفت. در این تحقیق تأثیر عوامل مختلفی از جمله افزایش غلظت کلسیم بر فریت منیزیم برای بررسی‌های ریخت‌شناسی، خواص مغناطیسی، اپتیکی و آنتی‌باکتریال بررسی گردید. مشخص شد در سنتز نانوذرات فریت کلسیم-منیزیم تغییر جایگاه کاتیون‌ها در خواص مغناطیسی و شکل این نانوذرات اهمیت شایانی دارد. برای شناسایی و تعیین خواص نانوذرات تولید شده از آنالیزهای FT-IR, FESEM, XRD, UV-visible, VSM استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس اطلاعاتی راجع به فازهای بلوری، اندازه‌ی بلورک‌ها، نوع شبکه بلوری ماده، و... در اختیارمان قرار داد. تصویر میکروسکوپ الکترونی تشکیل نانوذرات با میانگین کمتر از ۷۰ نانومتر را تایید کرد. در نهایت با بررسی نانوذرات توسط مغناطیسی سنج نمونه لرزان مشخص شد که مقادیر مغناطش اشباع Ms با افزایش اندازه نانوذرات، در برخی غلظت‌ها افزایش یافته است. همچنین با افزایش غلظت منیزیم در این نانو ترکیب و با بررسی طیف سنجی فرابنفش-مرئی گاف انرژی کاهش یافته است. با استفاده از روش کشت چمنی اثرات آنتی‌باکتریال این نانو ترکیب بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت کلسیم در نانو ترکیب میزان کشندگی باکتری‌ها افزایش یافته است. مهمترین هدف در این پژوهش دستیابی به نانو ترکیبی با فعالیت مغناطیسی و بیولوژیکی مناسب بود که با اثر ضد باکتریایی ارزیابی گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که نانو ترکیب کلسیم-منیزیم تهیه شده با یک روش نوین، اولاً بسیار ایمن و

مقرون به صرفه از نظر اقتصادی بوده و کنترل شرایط تولید، اندازه آن‌ها در ابعاد کوچک‌تر مخصوصاً کنترل شکل نانو ذرات سنتز شده بسیار دقیق و ارزان‌تر از سایر روش‌های معمول می‌باشد. ثانیاً نانو ترکیب ساخته شده در این روش، دارای بلورک‌های کروی شکل بوده و با عنایت به چگونگی اثر واکنش آن‌ها با مکانسیم‌های که توضیح داده شد، هنگام بکار بردن آن‌ها به عنوان یک ماده آنتی‌باکتریال با افزایش غلظت کلسیم موجب تقویت قدرت آنتی‌باکتریال آن می‌گردد. لازم به ذکر است این هم‌افزایی مثبت میان سایر نانو ترکیبات با باکترهای مختلف نیز می‌تواند مورد ارزیابی قرار گیرد.

#### مراجع

- [1] E. C. Snelling., "Soft Ferrites: Properties and Applications", second ed., Butterworth Publishing, London 1989.
- [2] B. Reddy., R. Sivasankar, T. Sivakumar, M. V. S. Moholkar, "Physical facets of ultrasonic cavitation synthesis of zinc ferrite particles", *Ultrasonics Sonochemistry* 17, pp. 416-426, 2010.
- [3] M. Naseri., E. Naderi, & A. R. Sadrolhosseini, "Effect of phase transformation on physical and biological properties of PVA/CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. *Fibers and Polymers*", vol.17, PP(10), 1667-1674, 2016.



گرمایی"، (۱۳۹۵) نانومقیاس، شماره یک بهار  
۱۳۹۵.

[9] M. G Naseri., E. B., Saion, , H. A Ahangar.  
M., Hashim, , & Shaari, A. H. (2011).  
Simple preparation and characterization of  
nickel ferrite nanocrystals by a thermal  
treatment method. Powder Technology,  
212(1), 80-88.

[10] L Gharibshahi, E. Saion, E., Gharibshahi,  
A. H, Shaari., & K. A, Matori (2017).  
Structural and optical properties of Ag  
nanoparticles synthesized by thermal  
treatment method. Materials, 10(4), 402.

[11] M. G Naseri, E. B., Saion, M., Hashim, A.  
H, Shaari., H. A. & Ahangar, Synthesis and  
characterization of zinc ferrite  
nanoparticles by a thermal treatment  
method. Solid State Communications,  
(2011). 151(14-15), 1031-1035.

[12] W. Shi, Q. Li, S. An, T. Zhang, & L.  
Zhang, "Magnetic nanosized calcium  
ferrite particles for efficient degradation  
of crystal violet using a microwave-  
induced catalytic method" insight into the  
degradation pathway. Journal of  
Chemical Technology & Biotechnology,  
91, pp, 2- 367-374. 2016.

[4] Kheradmand., O. Vahidi, and S. M.  
Masoudpanah, "Magnetic, hyperthermic  
and structural properties of zn substituted  
CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders," Applied Physics A,  
vol. 124, pp. 255, 2018.

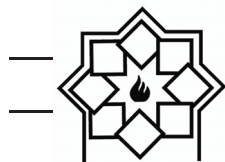
[5] L. Khanna., N. K. Verma, "Synthesis,  
characterization and in vitro cytotoxicity  
study of calcium ferrite nanoparticles,"  
Materials Science in Semiconductor  
Processing, vol. 16, pp. 1842-1848, 2013.

[6] N. Mongia., A. K. Srivastava, D. Bansal,  
"Effect of pH on Magnetic and Structural  
Properties of Low Temperature  
Synthesized MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles";  
International Conference on Advancad  
Nanomaterial and nanotechnology(  
ICANN- 2009 ), Conference Proceedings  
vol. 1276, pp. 394, 2010.

[7] M. G, Naseri., M. H. Majles Ara, B.E.  
Saion, A. H. Shaari, "Superparamagnetic  
magnesium ferrite nanoparticles  
fabricated by a simple, thermal-treatment  
method"; Journal of Magnetism and  
Magnetic Materials, vol. 350, pp.141 –  
147, 2014.

[۸] ن، محمود، ن، احسان، س، الیاس، "مطالعه خواص  
نانو ذرات فریت سنتز شده به روش عملیات

- (2015). 392, 107-113.
- [18] M. G., Naseri, & R.Ghasemi, "Structure and physical properties of Fe<sub>6</sub>O<sub>8</sub>/ba/Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> nanostructure". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 406, 200-206. 2016.
- [19] M. G., Naseri, M. K. Halimah, A. Dehzangi, A. Kamalianfar, E. B. Saion, & B. Y. Majlis, "A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nanocrystalline synthesized by a thermal treatment method". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75(3), 315-327. 2014.
- [20] M. G., Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, & A. H. Shaari, "Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method". Journal of Magnetism and magnetic Materials, 323(13), 1745-1749. 2011.
- [21] Y., Ichianagi, M. Kubota, S.Moritake, Y.Kanazawa, T.Yamada, & T. Uehashi, "Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2378-2380., 2007.
- [13] Y., Ichianagi, M. Kubota, S. Moritake, Y. Kanazawa, T. Yamada, & T.Uehashi, "Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310, pp. 2-2378-2380. 2007.
- [14] Y Ichianagi, M., Kubota, S, Moritake., Y. Kanazawa, T. Yamada, & Uehashi, T. (2007). Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2), 2378-2380.
- [15] A., Samariya, S. N. Dolia, A. S. Prasad, P. K. Sharma, S. P. Pareek, M. S. Dhawan, & S.Kumar, Size dependent structural and magnetic behaviour of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Current Applied Physics, 13, pp. 5-830-835. 2013.
- [16] L., Khanna, & N. K. Verma, "PEG/CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite Structural, morphological, magnetic and thermal analyses Physica B" Condensed Matter, 427, 68-752013.
- [17] M. G Naseri, Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite (CdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanostructure prepared by thermal treatment method. Journal of magnetism and magnetic materials,



- [26] D. Bhattacharya., B. Saha, A. Mukherjee, C. R. Santra, & P. Karmakar “Gold nanoparticles conjugated antibiotics: stability and functional evaluation”. *Nanosci. Nanotechnol*, 2 pp. (2). 2012.
- [27] V. D., Badwaik, L. M.Vangala, D. S.Pender, C. B Willis, Z. P.Aguilar, M. S Gonzalez, & Dakshinamurthy, “Size-dependent antimicrobial properties of sugarencapsulated gold nanoparticles synthesized by a green method”. *Nanoscale research letters*, 7,pp.(1), 1-11. 2012.
- [28] J.,Díaz-Visurraga, C. Gutiérrez, C. Von Plessing, & A. García, “Metal nanostructures as antibacterial agents. Science And Technology Against Microbial Pathogens” *Research, Development and Evaluation. Badajoz Formatex*, 210-218, 2011.
- [29] Y., Zhou, Y. Kong, S.Kundu, J. D.Cirillo, & H. Liang, “Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against *Escherichia coli* and *Bacillus Calmette-Guérin*”. *Journal of nanobiotechnology*, 10, pp. (19), 1-9. 2012.
- [22] M. G., Naseri, M. H. M. Ara, E. B.Saion, & A. H.Shaari, “Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 141-147. (2014).
- [23] H. M. Hashemi “The effect of increasing zinc concentration on the structural and magnetic properties of Zinc- Iron ferrite nanoparticles “ Requirements for The Degree of Master of Science (M.Sc.) Malayer, Iran, 1397.
- [24] M. G., Naseri, H. M. Kamari, A. Dehzangi, A. Kamalianfar, & E. B. Saion, “Fabrication of a novel chromium-iron oxide ( $\text{Cr}_2\text{Fe}_6\text{O}_{12}$ ) nanoparticles by thermal treatment method”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389, 113-119. 2015.
- [25] M. G., Naseri, E. B. Saion, H. A.Ahangar, & A. H. Shaari, Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method. *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1439-1446. 2013.

- [30] V. A Black., & G. Njewel, Search for the next “silver bullet”: a review of literature. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 64, 50. 2010.
- [31] C., Marambio-Jones, & E. M. Hoek. “A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment” *Journal of Nanoparticle Research*, 12(5), 1531-1551. 2010.