

Zero Valent Iron-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization and their Application in Biology and Medicine

Shahram Eslami¹,
Mohammad Ali Ebrahimzadeh²,
Pourya Biparva³,
Seyed Mohammad Abedi Rad³

¹ PhD Student in Pharmaceutical Sciences, Pharmaceutical Sciences Research Center, Student Research Committee, Faculty of Pharmacy, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Professor, Department of Medicinal Chemistry, Pharmaceutical Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Basic Sciences, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

(Received June 5, 2016 ; Accepted October 2, 2016)

Abstract

Magnetic nanomaterials are making significant impact on improving the quality of human health that is tangible from a wide range of applications in various fields of medicine and biology. In recent years, nanoparticles successfully demonstrated outstanding applications due to having excellent magnetic properties of the iron oxide nanoparticles-based counterparts. Zero-valent iron nanoparticles toxicity is less than the toxicity of other nanoparticles. These nanoparticles are considerably potential for functionalization due to their highly reactive surfaces and this feature can facilitate targeted functionalization. This is very promising for various applications in different fields. Use of polymers as a protective agent is increasing sharply. Polymer magnetic field of zero-valent metal nanoparticles is still in its early stages. In this study, the syntheses of zero-valent iron nanoparticles are presented in different ways. Nanoparticles can be identified and evaluated through their size, shape, morphology, syntax, and various laboratory methods. In this context, magnetic nanoparticles can be potentially used in hyperthermia, magnetic resonance imaging (MRI), diagnosis and treatment of tumor diseases or cancer, labeling, biological separation, biotechnology, and eliminating major organic, inorganic and radioactive pollutants because of their high biocompatibility. With respect to the importance and the need to draw the attention of researchers to zero-valent iron magnetic nanoparticles, a brief description of various methods of synthesis, characterization, and their application in medicine and biology are reviewed.

Keywords: zero valent iron nanoparticles, magnetic hyperthermia, magnetic resonance imaging, magnetization, polymer, toxic pollutants

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (142): 285-310 (Persian).

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی: روش های سنتز، شناسایی و کاربردهای آن در پزشکی و بیولوژی

شهرام اسلامی^۱
محمد علی ابراهیم زاده^۲
پوریا بی پروا^۳
سید محمد عابدی راد^۳

چکیده

نانو مواد مغناطیسی در حال اعمال تاثیر قابل توجهی در بهبود کیفیت استانداردهای سلامت انسان هستند که از روی گستره وسیع کاربرد آن ها در زمینه های مختلف پزشکی و بیولوژی مشهود است. امروزه در میان نانوذرات فلزی مختلف برای کاربردهای مغناطیسی، پژوهش و استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به طور گسترده ای در حال افزایش است. در سال های اخیر، این نانو ذرات با توجه به دارا بودن خواص مغناطیسی عالی نسبت به نانو ذرات مشابه بر پایه اکسید آهن، کاربردهای برجسته ای را با موفقیت نشان داده است. سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی کم تر از سمیت مشاهده شده ناشی از سایر نانو ذرات می باشد. هم چنین این نانو ذرات به دلیل سطوح بسیار واکنش پذیرشان، پتانسیل قابل توجهی برای عامل دار شدن دارا می باشند، که این ویژگی می تواند عامل دار کردن هدفمند این نانو ذرات مغناطیسی را تسهیل کند و برای برنامه های کاربردی در زمینه های گوناگون بسیار امیدوارکننده باشد. استفاده از پلیمرها به عنوان یک عامل محافظت کننده کاربرد آن ها را افزایش می دهد. زمینه نانو ذرات فلزی صفر ظرفیتی مغناطیسی پلیمری هنوز در مرحله اولیه آن است. در این بررسی، سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با روش های مختلف ارائه شده است. نانو ذرات تهیه شده از نظر اندازه، شکل، مورفولوژی، ترکیب و ساختار، توسط روش های متعدد آزمایشگاهی، می توانند مورد شناسایی و ارزیابی قرار گیرند. در این زمینه، نانو ذرات مغناطیسی به طور بالقوه در هایپرترمی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (ام.آر.آی)، تشخیص و درمان بیماری های تومور یا سرطان، نشان دار کردن زیستی، جداسازی زیستی، بیوتکنولوژی و از بین بردن آلاینده های مهم آلی، معدنی و رادیواکتیو به دلیل خود زیست سازگاری بسیار بالا، می توانند استفاده شوند. بنابراین، با توجه به اهمیت و نیاز به جلب توجه محققان معاصر به سمت نانو ذرات مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی، بدین وسیله شرح مختصری از روش های گوناگون سنتز، شناسایی آن ها و هم چنین کاربردهای مهم این نانو ذرات در پزشکی و بیولوژی ارائه شده است.

واژه های کلیدی: نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، هایپرترمی مغناطیسی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، مغناطش، پلیمر، آلاینده های سمی

مقدمه

نانو ذرات بر اساس اندازه شان دارای ویژگی های خاص شیمیایی، کاتالیتیکی، الکترونیکی، مغناطیسی، مکانیکی و نوری می باشند (۱). ویژگی های چند گانه نانو ذرات، به توسعه فن آوری های جدید برای کاربردهای

مؤلف مسئول: محمد علی ابراهیم زاده - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده داروسازی E-mail: zadeh20@yahoo.com

۱. دانشجوی دکترای علوم دارویی، مرکز تحقیقات علوم دارویی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. استاد، گروه شیمی دارویی، مرکز تحقیقات علوم دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۶ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۳/۲۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۷/۱۱

متنوع در حوزه‌های مختلف منجر شده است. یکی از انواع نانو ذرات، نانو ذرات مغناطیسی می‌باشند. امروزه تاثیر نانو ذرات مغناطیسی در بهبود کیفیت استانداردهای سلامت انسان قابل توجه بوده که توسط دامنه وسیع کاربردهایشان در زمینه‌های مختلف پزشکی و بیولوژی، مانند سیستم‌های دارو رسانی مغناطیسی، بیوتکنولوژی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، هایپرترمی، جداسازی زیستی، حسگرهای زیستی و حذف آلودگی‌های زیستی مشهود است (۲). در این کاربردها، بهترین عملکرد نانو مواد به دست آمده، هنگامی است که اندازه آن‌ها کم‌تر از مقدار بحرانی خاص باشد، که بستگی به مواد به کار رفته دارد. با این حال، ناپایداری ذاتی مرتبط با نانو ذرات در این محدوده از اندازه ذره‌ای، مدت زمان طولانی به عنوان یک مشکل باقی مانده است. به منظور کاهش انرژی به دست آمده ناشی از نسبت سطح به حجم بالای نانو ذرات، آن‌ها تمایل به تشکیل آگلومره (انباشتگی) دارند. علاوه بر این، نانو ذرات فلزی عریان (بدون پوشش سطحی) از نظر شیمیایی بسیار فعال بوده و به راحتی می‌توانند در هوا اکسید شوند، که به طور کلی به از دست دادن خاصیت مغناطیسی و دیسپرسی (پراکندگی) آن‌ها منجر می‌شود. بنابراین، از نقطه نظر کاربردی، توسعه استراتژی‌های حفاظت برای ایجاد پایداری در نانو ذرات مغناطیسی عریان در برابر تخریب در هنگام سنتز و یا پس از آن، بسیار مهم است (۳،۴). با این حال در طول دهه گذشته، ظهور نانو فناوری پلیمری و هم‌چنین فناوری سبز، روش‌های پایدار کننده جدیدی فراهم کرده است و به توسعه نانو ساختارهای مغناطیسی هیبریدی آلی- غیر آلی بر اساس ترکیبی از نانو ذرات مغناطیسی و پلیمر یا عصاره گیاه، منجر شده است (۵،۶). در این روش‌ها برای بهبود پایداری نانو ذرات فلزی به نظر می‌رسد از طریق نشان دادن یک لایه محافظ روی سطح نانو ذرات مغناطیسی، آن‌ها را تا حدود خیلی زیادی، نسبت به اکسیژن غیر قابل نفوذ کرده، به طوری که مانع واکنش اکسیژن با سطح نانو ذرات مغناطیسی

می‌شود. پایداری و حفاظت از ذرات، اغلب در ارتباط با یکدیگر هستند، به طوری که حفاظت نانو ذرات با عوامل مناسب، از طریق جلوگیری از آگلومره شدن (انباشتگی) آن‌ها موجب پایداری نانو ذرات می‌شود (۷). با این حال، اکسید آهن یا مواد بر پایه اکسید آهن دارای اشکالاتی خاص (۸)، از جمله یک توزیع اندازه ذره‌ای گسترده، مغناطش اشباع بسیار کم، و گزینه‌های مهندسی سطحی حداقل، با توجه به سطوح واکنشی کم آن‌ها، که نه تنها باعث یک مانع بزرگ در بروز حداکثر خواص مغناطیسی می‌شود بلکه یک مانع قابل توجهی برای طراحی نانو مواد مغناطیسی با عملکرد مشخص می‌باشد که در نتیجه مانع از گسترش و تجاری‌سازی فناوری نانو پلیمر مغناطیسی بر پایه اکسید آهن می‌گردد. از طرف دیگر، با وجود خواص مغناطیسی برتر ارائه شده توسط نانو ذرات فلزی یا آلیاژی آهن نسبت به نانو ذرات بر پایه اکسید آهن، پیچیدگی در مسائل مربوط به تهیه و پایداری آن‌ها به خصوص برای کاربردهای زیست پزشکی وجود دارد. نانو ذرات فلزی آهن گاهی اوقات تمایل به انباشتگی در محیط‌های آبی دارند که، در نتیجه مغناطش بالاتر آن‌ها است. از این رو، مدولاسیون (تلفیق) سطح این نانو ذرات با عوامل مناسب، می‌تواند مغناطش بهینه را به ارمغان بیاورد. با این حال، پیشرفت‌های به دست آمده در سال‌های اخیر در زمینه فناوری نانو پلیمر، به سنتز و بهینه سازی خواص مغناطیسی نانو ذرات فلز یا دو فلز- پلیمر، کمک‌های شایانی نموده است. در نتیجه، به نظر می‌رسد یک مسیر به سمت تولید نانو ذرات پلیمری فلزی صفر ظرفیتی مغناطیسی، هموار شده است، که شاهد افزایش تعداد مقالات پژوهشی منتشر شده در این زمینه به ویژه در مورد نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پایداری با سمیت کم‌تر، در سال‌های آینده خواهیم بود. با وجود چند دهه تحقیقات فشرده در مورد نانو ذرات و تست کردن آن‌ها در درمان سرطان، در پزشکی مدرن هنوز هم یک چالش در این زمینه باقی مانده است. پرتو درمانی،

شیمی درمانی و جراحی به عنوان درمان استاندارد و موفق در درمان برخی از انواع سرطان‌ها اما نه برای تمام انواع آن استفاده می‌شوند. مشکلات عملی و عدم درک کامل از عوامل مرتبط، تا حد زیادی مانع از پیدا کردن موثرترین درمان در جهان برای این بیماری می‌شود. استفاده از هاپیروتری با دارا بودن پتانسیل در زمینه درمان سرطان، به مدت طولانی است که شناخته شده با این حال هنوز به حالت عادی نرسیده است. مگنتیت، به دلیل سابقه شناخته شده آن از نظر ایمنی و خواص مغناطیسی خوب، به عنوان ماده برگزیده در این زمینه باقی مانده است (۹). در حال حاضر، فرمولاسیون‌های مختلف از نانو ذرات اکسید آهن و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای درمان هاپیروتری سرطان توسعه یافته‌اند و پیشرفت‌های چشمگیری انجام شده است (۱۰-۱۲). در حال حاضر، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (ام.آر.آی) به عنوان یکی از قدرتمندترین ابزار تشخیصی در علوم پزشکی می‌باشد (۱۳) که به ابزار مطلوب برای تصویربرداری از مغز و سیستم عصبی مرکزی، ارزیابی عملکرد قلب، و تشخیص تومور تبدیل شده است. از آنجا که می‌تواند تصاویر آناتومیک با وضوح بالا از بافت نرم تهیه کند، انتظار می‌رود به یک ابزار بسیار مهم برای تصویربرداری مولکولی و سلولی توسعه یابد (۱۴). به عنوان مثال، ممکن است برای تشخیص و یافتن ضایعات اولیه مفید باشد. چون بافت‌های طبیعی و بافت‌های آسیب دیده اغلب تنها تفاوت‌های کوچک در زمان استراحت نشان می‌دهند. عوامل کنتراست (ام.آر.آی) می‌توانند به روشن شدن تصاویر و درک بهتر آن‌ها کمک کنند. بیش از ۲۰ سال گذشته، در مورد نانو ذرات مختلف معدنی به عنوان عامل کنتراست (ام.آر.آی) از طریق تلاش‌های مشترک دانشمندان در علم مواد، پزشکی، و زیست‌شناسی بررسی شده است. نانو ذرات آهن مغناطیسی به طور گسترده‌ای به عنوان عوامل کنتراست (ام.آر.آی) در طحال، کبد و مغز استخوان توسط جذب انتخابی و تجمع در سلول‌های سیستم رتیکول اندوتریال

(سیستم ماکروفاژ) استفاده شده است (۱۵). بسیاری از عوامل کنتراست (ام.آر.آی) بر پایه نانو ذرات گزارش شده هنوز در فاز تست کردن در شرایط برون تنی و یا شروع مطالعات حیوانی هستند. جهت تصویربرداری مولکولی و فعال با کیفیت بهتر و تشخیص دقیق‌تر، تحقیقات مشترک بین رشته‌ای برای دستیابی به عوامل کنتراست (ام.آر.آی) نسل جدید بر پایه ی نانو ذرات، ضروری به نظر می‌رسد (۱۶). نانو ذرات مغناطیسی تغییرات موضعی از زمانهای استراحت طولی و عرضی از ناهمگونی زمینه‌ای و آبی را برای بهبود کنتراست (ام.آر.آی) فراهم می‌کند (۱۷). در زمینه افزایش کنتراست پیشرفت‌های چشمگیری انجام شده است (۲۶-۱۸). به عنوان نمونه، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با کربوکسی متیل دکستران (۱۵)، پلی اتیلن گلیکول (۱۶)، بیس کربوکسی پلی اتیلن گلیکول (۲۷)، به طور بالقوه در هاپیروتری و (ام.آر.آی) در محدوده ۳۰-۱۰ نانومتر می‌تواند استفاده شود. علاوه بر این، در زمینه جداسازی مغناطیسی سلول و هدف قرار دادن سلول پیشرفت‌های چشمگیری انجام شده است (۲۸، ۲۹). مزایای تشخیصی و درمانی نانو ذرات مغناطیسی به خواص مغناطیسی ایستایی و پویایی آن‌ها در ترکیب با توانایی انتقال قابلیت سلول‌های خاص، مربوط می‌شود (۳۰). زیست سازگاری نانو ذرات مغناطیسی، اجرای برنامه‌ها و تست‌های تحقیقاتی در حالت درون تنی در حیوانات و انسان را امکان‌پذیر نموده است (۳۱، ۳۲). امروزه یکی از مسائل جوامع بشری، زباله‌های حاصل از صنایع، منازل مسکونی و فعالیت‌های کشاورزی است که، می‌تواند موجب تولید آلاینده‌های سمی متعددی در آب شود. این امر باعث تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی آب شده و یک تهدید مهم برای سیستم سلامت انسان محسوب می‌گردد. از آنجا که نوع و تعداد منابع آلودگی به طور قابل توجهی افزایش یافته است، جلوگیری از آسیب‌های ناشی از آن یا به حداقل رساندنش ضروری شده است (۳۳). فن آوری نانو، راه‌حل‌های جدیدی را برای

تصفیه کردن آب‌های سطحی، زیرزمینی، و پساب آلوده شده توسط یون‌های فلزی سمی، املاح معدنی، آلی و میکروارگانیزم‌ها از طریق ذرات و سیستم‌های فیلتری که می‌تواند آلاینده‌های موجود در هوا، آب و خاک را از بین ببرد و یا غیر فعال کند، ارائه می‌دهد (۳۵،۳۴). آلودگی‌های پساب یکی از مشکل‌سازترین گروه‌های آلوده هستند که به راحتی با چشم انسان شناسایی شده و معمولاً غیر قابل تجزیه می‌باشند. این آلاینده‌ها شامل رنگ‌ها، فلزات سنگین و سایر ترکیبات آروماتیک هستند که باعث ایجاد مشکلات جدی در سلامت موجودات زنده می‌شوند (۳۳). با توجه به هزینه‌های ارزان، سازگاری زیست محیطی بالا و واکنش‌پذیری بالای آن، نانو موادی که برای تصفیه آب به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته، از نوع آهن فلزی یا صفر ظرفیتی می‌باشد (۳۰). روش‌های سنتزی متنوعی برای تهیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی وجود دارد، در نتیجه آن‌ها دارای مورفولوژی، اندازه، و توزیع اندازه ذره‌ای مختلف می‌باشند (۳۳). به تازگی، با توجه به کاهش کیفیت آب، علاقه فزاینده‌ای، در استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان جاذب نسل جدید برای تصفیه آب، وجود دارد (۳۵،۳۶). بنابراین، به علت اهمیت و نیاز به جلب توجه محققان به سمت نانو ذرات مغناطیسی آهن صفر ظرفیتی، از این طریق شرح مختصری از روش‌های مختلف تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و چگونگی مشخص کردن ویژگی‌های آن‌ها با استفاده از روش‌های دستگاهی - آزمایشگاهی و همچنین کاربردهای مهم گزارش شده از این نانو ذرات در پزشکی و بیولوژی ارائه شده است.

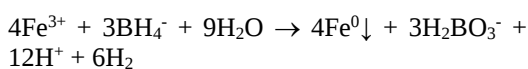
۲. سنتز نانو ذرات بر پایه آهن صفر ظرفیتی

برای سنتز نانو ذرات آهن از روش‌های مختلفی استفاده شده است که می‌توان به فرز (خرد کردن یا آسیاب کردن)، سایش و لیتوگرافی اشاره نمود (۳۷). در حال حاضر در روش‌های معمول‌تر تهیه این نانو ذرات از

طریق هسته‌زایی از محلول‌های همگن، جداسازی فازها، یا حرارت دادن در دماهای بالا انجام می‌شود (۳۷). به جز روش‌های فیزیکی ذکر شده، روش‌های شیمیایی متنوع و حتی روش سبز برای سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به کار رفته که در زیر به آن‌ها اشاره شده است.

۲.۱. احیای شیمیایی پیش ماده ی آهن به وسیله سدیم بوروهیدرید (روش محلول شیمیایی)

سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در یک بالن ته گرد با یک همزن مکانیکی قابل تنظیم، انجام می‌شود. از طریق تیتراسیون، محلول سدیم بوروهیدرید برای احیای یون فریک (Fe^{3+}) به آهن صفر ظرفیتی (Fe^0) اضافه می‌شود، با توجه به واکنش زیر:



سدیم بوروهیدرید اضافی، برای پیشرفت واکنش سنتز، استفاده می‌شود. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تولید شده، با صافی تحت خلاء جمع‌آوری شده بعد ابتدا با آب مقطر و در پایان با اتانول شسته می‌شود. مزیت اصلی این روش سادگی آن است که راحت در اکثر آزمایشگاه‌های شیمی با مواد شیمیایی ساده قابل انجام می‌باشد، نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی گران قیمت نداشته و هزینه‌های تولید در مقایسه با روش‌های دیگر، نسبتاً پایین است (۴۱-۳۸).

روش الکتروشیمیایی یا الکترولیز: ۲.۲

از الکترولیز به عنوان یک روش صنعتی تثبیت شده خوب برای جداسازی فلزات از محلول‌های یونی، تهیه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده شده که تنها نیاز به محلول آبی یون‌های آهن دو ظرفیتی، الکترودهای کاتد و آند، جریان مستقیم می‌باشد. این روش خیلی ساده، ارزان و سریع می‌باشد. تنها مسئله تعیین یک روش مناسب برای کندن یا پراکندن نانو ذرات تشکیل شده در کاتد است. چراکه انباشته شدن نانو ذرات در کاتد به سمت تشکیل کلاستر (خوشه) پیش می‌رود، که برای

رفع این مورد از امواج اولتراسونیک (۲۰ کیلو هرتز) (۴۲) و یا از سورفاکتانت های کاتیونی استفاده می شود (۴۳).
 Cathode: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- + \text{stabilizer} \rightarrow \text{nano Fe}^0$

۲،۲. احیای پیش ماده ی آهن به وسیله ی گاز هیدروژن در حال حاضر، تولید نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مقیاس تجاری از احیای ژئوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$) و یا هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) توسط گاز هیدروژن در دماهای مشخص، انجام می شود. ژئوتیت طبیعی فشرده شده و به پودر با اندازه ذره ای $0.098 - 0.074$ میلی متر تبدیل می شود. سپس در لوله کوارتز قرار داده شده تحت دماهای مختلف ۲۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی گراد و در معرض جریان هیدروژن پایدار (تولید شده از ژنراتور هیدروژن) با سرعت ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۶ ساعت قرار گرفته و پس از انجام واکنش احیا، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به دست می آید (۴۴، ۴۵).

۲،۳. روش سل - ژل

نانو کامپوزیت های فلزی - شیشه ای متشکل از ذرات فوق العاده ریز از آهن، با عملیات حرارتی یک ژل، به دست آمده از سل حاوی سیلیکون تترا اتوکسید و یک ترکیب آلی فلزی مناسب، می تواند تولید شود (۴۶). ذرات فلزی آهن در ماتریس شیشه ای سیلیکا تهیه می شود. این تکنیک شامل اولین روش تهیه یک سل شامل هر دو پیش ساز شیشه ای و فلزی با نسبت مولی ۱ به ۰/۴ می باشد. پیش ساز شیشه ای از سیلیکون تترا اتوکسید به همراه ترکیب آلی فلزی کمپلکس پیریدین $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$ حاصل می گردد. با اضافه کردن ترکیب آلی فلزی و سیلیکون تترا اتوکسید، در یک ظرف حاوی حجم مشخصی از اتیل الکل، سل تهیه می شود. نسبت حجمی از اتیل الکل و آلکوکسید ۶ به ۱ ثابت می باشد. این مخلوط حدود ۳۰ دقیقه تکان داده می شود. سپس تا حصول نسبت ۲ به ۱ آلکوکسید، آب افزوده می شود و با افزودن اسید هیدروکلریک غلیظ pH محلول به یک رسانیده و سل به ژل تبدیل

می شود. پس از خشک نمودن، بسته به گونه فلزی به مدت ۱۵ ثانیه تا ۱۵ دقیقه در رنج دمایی ۲۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می شود. حرارت دادن در بعضی موارد در اتمسفر هیدروژنی انجام می شود. ذرات فلزی در تمام نانو کامپوزیت به صورت مجزا و کروی شکل با قطرهای مختلف از ۳ تا ۱۰ نانومتر هستند. فیلم های این نانو کامپوزیت ها با ضخامت چند میکرومتر، در اسلایدهای شیشه ای، با استفاده از تکنیک ساده شیب - کشش، تهیه شده است (۴۷).

۲،۴. روش تجزیه حرارتی

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، بر حسب تجزیه کامل حرارتی $\text{Fe}(\text{CO})_5$ در حلال هیدروکربنی اتیل فلو پلی اولفین -۱۶۴ در دمای ۲۲۵ درجه سانتی گراد تحت گاز نیتروژن به مدت ۲ ساعت تولید می شود. در یک روش کار معمولی، $\text{Fe}(\text{CO})_5$ به اتیل فلو پلی اولفین -۱۶۴ اضافه شده و در یک ظرف ۰/۳ لیتری با گاز نیتروژن با فشار ۲/۰۷ مگا پاسکال در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد، تحت فشار قرار می گیرد. پس از یک ساعت، دما به ۲۲۵ درجه سانتی گراد و فشار به ۴/۲۴ مگا پاسکال، رسانده می شود. پس از سرد شدن ظرف به ۲۰ درجه سانتی گراد و سنتز ذرات ریز آهن در حلال های هیدروکربنی، نمونه آبکی از ذرات ریز آهن تازه تهیه شده، با هگزان شسته شده، سپس خشک می گردد و برای به حداقل رساندن قرارگیری در معرض هوا و برای جلوگیری از اکسیداسیون نمونه، تحت آرگون خارج می شود (۴۸، ۵۰).

۲،۵. تجزیه ناشی از سونولیز کربونیل آهن

سونولیز، یک تکنیک سازگار برای تولید یک مرحله ای نانو ذرات آهن از کربونیل آهن مربوطه است. روش سونولیز در حال حاضر به عنوان یک روش برای سنتز نانو فلزات کمپلکس شده با پلی اتیلن گلیکول برای استفاده به عنوان نانو پوشش ها می باشد. در این روش،

یک محلول همگن زرد گاززدایی شده از $\text{Fe}(\text{CO})_5$ در هگزادکان در تاریکی در معرض امواج فراصوت قرار داده می‌شود. تجزیه $\text{Fe}(\text{CO})_5$ با مشاهده متصاعد شدن گاز به همراه ظاهر شدن محلول آبکی سیاه در ظرف واکنش به عنوان یک تابع از زمان، اندازه‌گیری می‌گردد. ظرف حاوی محلول آبکی سیاه به محفظه پر از آرگون منتقل می‌شود. بعد محلول آبکی سیاه جدا شده و لایه بالایی حلال هگزادکان جدا می‌گردد. جامد سیاه باقی مانده در ته ظرف، با هگزان شسته شده و در خلأ خشک می‌شود. نانو ذرات آهن تولید شده توسط روش سونولیز در مقایسه با روش تجزیه حرارتی، از نظر اندازه کوچکتر هستند (۴۸، ۵۰).

۲،۶. روش میکرومولسیون

این روش آسانی برای تنظیم تولید نانو ذرات آهن با خواص فیزیکی متفاوت است. به عنوان مثال، افزایش سورفاکتانت یا پلی الکترولیت به محلول‌های پیش ساز به محققان این اجازه را می‌دهد تا نانو ذرات آهن پایدار شده - سطحی یا امولسیون با کنترل دقیق اندازه، توزیع اندازه و مورفولوژی هسته - پوسته، بسازند (۳۹، ۴۶، ۵۱، ۵۲). روش میکرومولسیون، شامل کره‌های آبی (که مایسل‌های معکوس نامیده می‌شود) پخش شده در یک فاز پیوسته روغنی می‌باشد (۵۳). مایسل‌های معکوس، به خاطر تنوع واکنشگرهایی که می‌توانند وارد کره‌های آبی نانومتری بشوند به‌طور ویژه‌ای مورد توجه هستند. واکنش‌هایی که در مایسل‌های معکوس محدود می‌شوند، به تولید موادی با اندازه و شکل کنترل شده، منجر می‌گردند. به‌طور ویژه برای سنتز نانو ذرات معدنی، این پتانسیل را دارد تا با کنترل ترکیبی منحصر به فردی، مواد غیر مجتمع را رها کند (۵۴). محلول کلرید آهن به مخلوط سورفاکتانت (ستیل تری متیل آمونیوم بروماید) و فاز روغنی (اکتان نرمال) اضافه می‌شود. نسبت وزنی فاز روغنی به سورفاکتانت ۳ می‌باشد. بعد از هم زدن کامل محلول، محلول زرد روشنی تولید شده و سدیم بورو

هیدرید به این محلول اضافه می‌شود. واکنش احیا، موجب کدر شدن رنگ محلول همراه با تولید گاز گردیده و به دنبال آن یک جامد سیاه رنگ پراکنده در محلول، تشکیل می‌شود. بعد از متصاعد شدن گاز، مخلوط هم زده شده و سپس برای جدا کردن ذرات سیاه رنگ، سانتریفیوژ می‌گردد. ابتدا رسوبات با مخلوط متانول و کلروفرم (نسبت حجمی ۱ به ۱) و سپس با اتانول شسته شده و ذرات سیاه رنگ حاصل به وسیله یک مگنت جدا می‌شوند. کلیه مراحل تحت اتمسفر نیتروژن انجام می‌شود (۴۶). نانو ذرات تولید شده با این روش در مقایسه با روش محلول شیمیایی، کوچک تر هستند.

۲،۷. با استفاده از پلی الکترولیت چندلایه ساپورت (کمکی)

نانو ذرات آهن با استفاده از پلی الکترولیت چند لایه کمکی، به عنوان نانو راکتور، سنتز شده و پایدار می‌شوند. دانه‌های شیشه‌ای در مخلوط $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ با نسبت حجمی ۵:۱:۱ در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه غوطه ور می‌گردد و به دنبال آن در مخلوط $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ با نسبت حجمی ۵:۱:۱ در ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه، شبکه‌های کربن تحت تخلیه حرارتی در یک دستگاه تبخیر کننده با خلا بالا قرار داده شده، تا ویژگی هیدروفیلیک را به سوبسترای کربنی انتقال دهد (۵۵). پلی الکترولیت چند لایه کمکی شامل پلی آکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلرید روی دانه‌های شیشه‌ای یا روی شبکه‌های کربن به عنوان ساپورت (کمک) جمع می‌شوند. pH محلول‌های پلی آکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلرید با استفاده از محلول‌های یک مولار اسید کلریدریک یا سود تنظیم می‌شود. برای سوار کردن پلی الکترولیت چند لایه، سوبستراها ابتدا در محلول پلی آلایل آمین هیدروکلرید غوطه ور شده، بعد با آب شسته می‌شوند (۲ دقیقه غوطه‌وری در آب $\times 3$). مراحل غوطه‌وری / شستشو تکرار می‌شوند تا تعدادی از n (دو

لایه‌ای‌ها) به دست آید و در نتیجه پلی‌الکترولیت چند لایه تولید شده به عنوان n (پلی آلایل آمین هیدروکلرید/ پلی آکریلیک اسید) مشخص می‌شود. هر تجمع (گروه) لایه پلی آکریلیک اسید و به دنبال آن لایه پلی آلایل آمین هیدروکلرید به عنوان لایه پشت سر هم در نظر گرفته می‌شود، و اولین لایه ی پلی آکریلیک اسید به عنوان یک لایه پایه در نظر گرفته شده در سیستم نام‌گذاری ما در لایه‌های پشت سر هم در نظر گرفته نمی‌شود. لایه‌های پوشیده شده با پلی الکترولیت چند لایه، در محلول سولفات آهن برای ۳۰ دقیقه غوطه‌ور گردیده تا اجازه دهد که کاتیون‌های آهن با گروه‌های آزاد کربوکسیل روی پلی آکریلیک اسید از طریق تبادل یونی، کمپلکس شوند و به دنبال آن مراحل شستشو انجام می‌شود. سپس سوبستراها در محلول سدیم بور هیدرید غوطه‌ور می‌گردند. بعد از کامل شدن سنتز، محلول آبی جدا شده و نمونه‌ها تا موقع استفاده در اتانول نگهداری می‌شوند. تاثیر pH ای که در آن پلی الکترولیت چند لایه سوار شدند، تعداد لایه‌های پلی الکترولیت، و تعداد سیکل‌های (اتصال/ احیا) روی ویژگی‌ها و واکنش‌پذیری نانو ذرات تشکیل شده، متفاوت بوده است (۵۶).

۲.۸. روش سنتز سبز:

اخیراً، سنتز نانو ذرات آهن با استفاده از ترکیبات پلی فنولیک حاصل از عصاره‌های گیاهی مورد توجه محققین قرار گرفته است (۵۹-۵۷). پلی فنل‌ها واکنشگرهای سبزتر از سدیم بور هیدرید هستند، که به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. علاوه بر این، گروه‌های فنلی و هیدروکسیل موجود در این ترکیبات، ویژگی‌های یک عامل پوششی خوب برای پایدار کردن سطوح فعال نانو ذرات را به آن‌ها می‌دهد و هم‌چنین سمیت زیستی نانو ذرات تولید شده را کاهش می‌دهد (۶۰). نانو ذرات آهن با روش یک مرحله‌ای، سریع و کاملاً سبز با استفاده از عصاره‌های گیاهی، به عنوان هم احیا کننده و

هم پوشش‌دار کننده، سنتز می‌شوند. یون‌های آهن، سریع توسط عصاره‌های گیاهی احیا شده، نانو ذرات آهن بلافاصله تحت شرایط محیطی تشکیل می‌شوند (۵۸). از مزیت‌های دیگر این روش این است، که نه مواد سمی برای احیا و پوشش‌دار کردن استفاده می‌شود و نه هیچ ضایعات سمی تولید می‌گردد. در مقایسه با فرآیندهای تولیدی دیگر، در سرتاسر مراحل فرآیند تولید، انتقال و نگهداری محلول نانو ذرات آهن-عصاره گیاهی، خوردگی اکسیداتیو دیده نمی‌شود. این روش سنتزی جدید، یک رویکرد سبز بسیار ساده برای تولید مقادیر عمده نانو ذرات نسبتاً پایدار آهن با استفاده از عصاره گیاهی است. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از چای سبز، به عنوان یک مثال از سنتز سبز نانو ذرات می‌باشد. که در یک مرحله با اضافه کردن محلول کلرید آهن به عصاره گیاهی با نسبت حجمی دو به یک به دست می‌آید. واکنش خود به خودی بین پلی فنول‌های عصاره گیاهی و یون‌های آهن طی چند دقیقه انجام می‌شود. هیچ سورفاکتانت/ پلیمر به عنوان عامل احیا کننده یا پوشش‌دار کننده به کار برده نمی‌شود. پلی فنو‌های گیاهی، به عنوان عامل احیا کننده و پوشش‌دار کننده عمل می‌کنند. نانو ذرات آهن حاصل، به خاطر عوامل پوشش‌دار کننده بیوپلیمری پلی فنولی گیاهی، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند. در این روش، عامل احیا کننده شیمیایی سمی و سورفاکتانت به کار نمی‌رود و امکان تولید نانو ذرات در مقیاس بالا نیز وجود دارد (۵۷، ۶۱، ۶۲).

۲.۹. کاربرد مواد میزبان به عنوان یک ساپورت (کمک یا نگهدارنده) برای سنتز درجا (in-situ)

امروزه تحقیقات زیادی به سمت مهندسی سیستم های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی فعال و با نیمه عمر بالا، جهت گیری شده است (۶۰). تاکنون، یکی از امیدوارکننده ترین روش‌های بیان شده در مجلات علمی در ارتباط با نانو ذرات آهن، ورود آن به مواد

میزبان مانند پلیمرها (۶۴،۵۶)، جامدات متخلخل (۶۵)، خاک‌های رس عامل دار شده (۶۶) و صفحات گرافن می‌باشد (۶۷-۶۹). این مواد میزبان از راه محدود کردن تمایل نانو ذرات آهن به انباشتگی، عمل می‌کنند. تا به نوبه خود، فعالیت آن‌ها را در مقایسه با نانو ذرات ساپورت نشده، افزایش دهند. به عنوان مثال، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با کربوکی متیل سلولز، با پایداری کلوییدی افزایش یافته، تولید شد. کربوکی متیل سلولز به عنوان یک پایدار کننده کلوییدی بهتر عمل می‌کند. محلول سولفات آهن با محلول آبی کربوکی متیل سلولز با غلظت نهایی ۰/۵ درصد وزنی/ وزنی به وسیله همزن مکانیکی مخلوط می‌شود. به دنبال آن، محلول سدیم بورهیدرید به آن اضافه می‌شود. رسوب سیاه رنگ تشکیل شده (نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی) پس از یک شب تحت فریز درایر، خشک می‌شود (۶۴،۷۰).

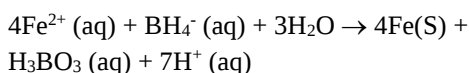
۲،۱۰. تجزیه حرارتی لیزری

نانو ذرات کپسول دار شده با کربن، با استفاده از روش تجزیه حرارتی لیزری، تولید می‌شود. برای ایجاد پراکندگی‌های آبی کلوییدی پایدار و زیست سازگار، پودرها فرآوری می‌شوند. روش سنتزی شامل تجزیه حرارتی لیزری آئروسول محلول فروسن در تولوئن می‌باشد. در این فرآیند، در یک مرحله و در یک مسیر پیوسته، توسط نانو ذرات کربن آمورف که در آن نانو ذرات آهن جدا شده قرار دارند، نانو کامپوزیت آهن تشکیل می‌گردد. محصول به وسیله استخراج جامد- مایع با تولوئن توسط دستگاه سوکسله خالص می‌شود. روش سنتز، شامل گرم کردن جریانی از محلول پیش ساز به شکل آئروسول با لیزر دی اکسید کربن از ابتدا تا پایان واکنش شیمیایی می‌باشد (۷۱). محلول پیشساز توسط سیستم پیروزل-۷۲۱ اسپری می‌شود و ابر تشکیل شده، توسط جریان گاز حامل (اتیلن یا آمونیاک) تا محل واکنش کشیده می‌شود (۷۲). مکانیزم تشکیل عبارتند

است از: ۱- تشکیل خوشه‌های کربنی کوچک و گونه‌های آهن ۲- چگالش خوشه‌های کربنی کوچک و ذرات آهن با تشکیل آلیاژ (کربن- آهن) ۳- رشد پوسته گرافیتی خالص نانو ذرات بر پایه آهن هنگام سرد شدن (۷۳).

۲،۱۰. روش استفاده از اولتراسونیک

ابتدا محلول سولفات آهن در اتانول، با کمک همزن مغناطیسی کاملاً یکنواخت می‌شود. بعد محلول سدیم بورهیدرید تشکیل شده در آب دیونیزه و گاززدایی شده با گاز نیتروژن، به ظرف حاوی محلول آهن اضافه می‌شود. نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر اساس واکنش زیر تشکیل می‌گردد:

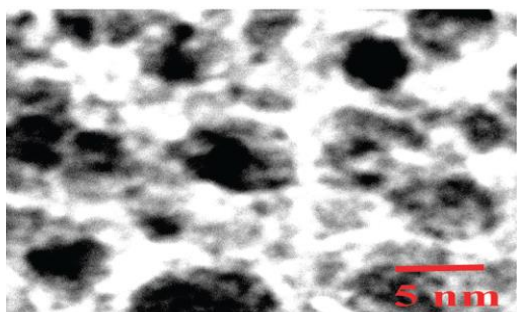
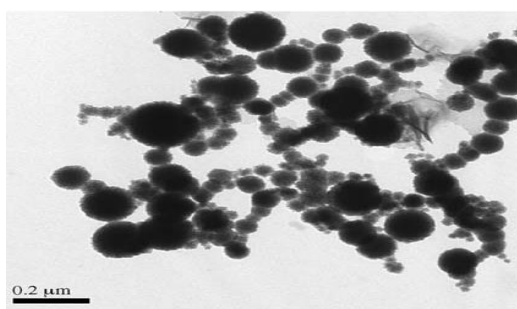
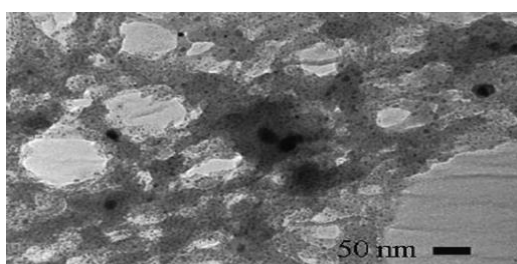
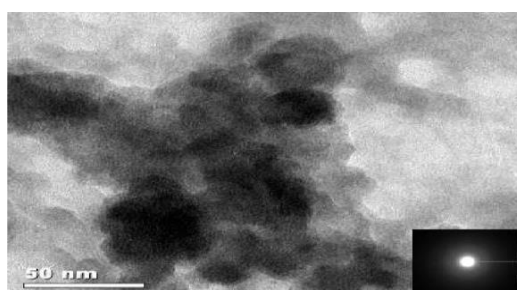


در این روش، به ظرف واکنش تزریق می‌شود تا اکسیژن محلول را خارج کرده تا از اکسیداسیون نانو ذرات در حال تشکیل جلوگیری گردد. محلول آبکی تولید شده توسط فیلتر غشایی ۰/۲۲ میکرونی، صاف می‌شود. کیک سیاه حاصل با اتانول شسته شده، بعد از سانتریفیوژ، خشک می‌شود. تحت اولتراسونیک با توان بالا، مورفولوژی نانو ذرات تغییر پیدا می‌کند و از شکل کروی به شکل‌های بشقابی و سوزن، تغییر می‌کند. در مقایسه با روش‌های دیگر، ناحیه سطحی فعال نانو ذرات حاصل، افزایش پیدا می‌کند. علاوه بر این، با افزایش نسبت (پیش‌ساز/ احیا کننده) و هم‌چنین با افزایش توان اولتراسونیک، اندازه نانو ذرات حاصل، کاهش پیدا می‌کند (۷۴).

۳. شناسایی ویژگی

نانو ذرات تهیه شده بر پایه آهن صفر ظرفیتی، به وسیله روش‌های آزمایشگاهی متعددی می‌توانند شناسایی شوند، از جمله: اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ تونلی/ نیرویی روبشی (STM, SFM)، میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)،

استفاده از تصاویر FE-SEM گرفته شده از نانوذرات آهن سنتز شده، نانو ذرات جمع شده و به شکل خوشه‌های نامنظم در آمده قابل رویت می‌باشد. اندازه متوسط نانو ذرات آهن از روی میکروگراف‌های HR-TEM محاسبه می‌شود. میکروگراف‌های SAED یک حلقه منتشر را نشان می‌دهد که طبیعت آمورف نانو ذرات آهن را تأیید می‌کند (۵۸). وقتی که روش‌های مختلف مورد استفاده قرار گیرد، نانو ذرات آهن با مورفولوژی‌های گوناگون به دست می‌آید، که در تصویر شماره ۱ (الف - ث) نشان داده شده است.



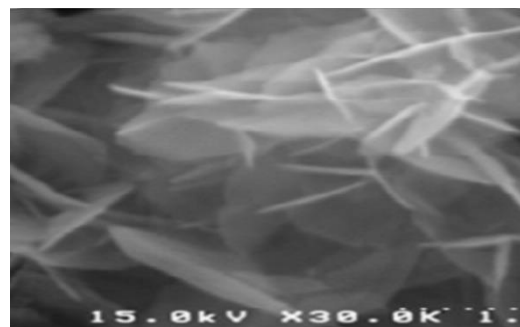
طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، طیف‌سنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس با وضوح بالا (HR-XPS)، میکروسکوپ انتقال الکترونی با وضوح بالا (HR-TEM)، کالریمتری روبشی افتراقی (DSC)، روش ایزوترم جذب گاز برونر-امت-تالر (BET)، آنالیز پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX)، پراش الکترونی منطقه انتخاب شده (SAED)، طیف سنجی Mossbauer، پراکندگی نور پویا (DLS)، آنالیز ردیابی نانوذرات (NTA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشی میدانی (FESEM).

۳.۱. اندازه نانو ذرات و توزیع اندازه ای نانو ذرات

اندازه نانو ذرات آهن تهیه شده، با استفاده از تصاویر TEM و SEM تعیین می‌شود. بر این اساس، اندازه نانو ذرات آهن سنتز شده با روش‌های مختلف از ۱ تا ۳۰۰ نانومتر گزارش شده است (۵۷، ۵۶، ۴۸-۵۰، ۴۴، ۳۹). (۷۶، ۷۵، ۷۴، ۶۹، ۶۸، ۶۴، ۶۲، ۶۰، ۵۹).

۳.۲. مورفولوژی

مورفولوژی نانو ذرات آهن، با استفاده از تصاویر TEM، SEM، FESEM و XRD مشخص می‌شود. تصاویر TEM و HR-TEM نشان داده‌اند که نانو ذرات سنتز شده در آزمایشگاه‌ها، به شکل‌های کروی (۵۷، ۵۰، ۳۹)، آمورف (۷۴-۷۶، ۶۰)، شش وجهی (۵۷)، خوشه‌های نامنظم (۵۹)، استوانه‌ای در شکل و ابر مانند در فرم‌های تجمع یافته (۶۲)، هم‌چنین بیش تر نانوذرات به شکل شبیه صندلی (۷۶، ۶۴، ۳۹)، و شبکه (۵۶) می‌باشند. آرایش صفحات گرافن با نانو ذرات غیرمجموع (۶۸)، به دام افتادن نانوذرات آهن توسط الیاف سلولز (۶۹)، شکل‌های بشقابی و سوزنی به وسیله امواج اولتراسونیک (۷۴) نیز مشاهده شدند. با کمک تصاویر TEM رشد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در بین دو لایه (۷۷)، یک ساختار هسته-پوسته نانوذرات آهن پوشش دار شده با فاصله بین لایه هسته‌های آهن (۷۸) همچنین محل نانوذرات آهن روی سطح و دهانه منافذ ژل سیلیکا (۷۹) را می‌توان دید. با



تصویر شماره ۱: ساختار ذرات مشخص شده با استفاده از تصاویر TEM: (الف) آمورف (۵۸)، (ب) شش وجهی (۵۷)، (پ) توده های زنجیر مانند (۳۹)، (ت) مشبک (۵۶) و (ث) صفحه ای (۷۴)

۳,۳. سطح ویژه:

بعد از فرآیند خالص سازی، با استفاده از جذب گاز در شرایط ایزوترم به روش BET، سطح ویژه نانو ذرات سنتزی اندازه گیری شده که دارای مقادیر ۱۲۰-۱۲ (متر مربع / گرم) بودند (۸۰،۷۹،۷۶،۷۲،۴۹،۴۴،۳۹).

۳,۴. بار سطحی

سطح هیدراته، ممکن است بار سطحی در آب را افزایش دهد. تاثیر pH محلول روی بار سطحی، معمولاً با نقطه ایزو الکتریک (IEP) مشخص می شود. مقدار pH بحرانی که در آن، بار سطحی خالص، صفر است. پتانسیل زتا نانوذرات آهن، به عنوان تابعی از pH محلول می باشد. نقطه ایزو الکتریک (IEP) به دست آمده در محدوده $pH = 7/8 - 1/4$ گزارش شده است (۷۶،۴۴،۳۹).

۳,۵. ویژگی های ساختار اتمی یا مولکولی (کریستالوگرافی)

بر حسب نوع روش سنتزی، آهن صفر ظرفیتی و اکسید آهن، با درجه تبلور متفاوت، مشخص می شوند. با استفاده از طیف XRD نانو ذرات آهن، مشخصاتی چون فاز آمورف آهن، فازهای کریستالی هم آهن و هم اکسید آهن (۳۹،۷۴)، نسبت فلز و اکسید فلز (۷۶،۴۴)، میزان اکسید شدن فلز (۸۰) و خلوص نانوذرات آهن صفر ظرفیتی را معین می کند (۵۰). با استفاده از تکنیک استوکیومتری، سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ضخامت پوسته

اکسید آهن، نشان داده می شود که از روی نسبت سیگنال های آهن اکسید شده و آهن فلزی، قابل محاسبه می باشد (۳۹). طیف Mössbauer نمونه ها، ترکیب پیچیده فازهای حاوی آهن در نانو کامپوزیت ها و بستگی آن به شرایط سنتز را نشان می دهد (۷۲). DSC یک انتقال حرارتی گرمازای بزرگ در دمای مربوط به تبلور آهن آمورف را نشان می دهد (۴۹). با کمک طیف FTIR حضور گروه های عاملی مختلف در موقعیت های گوناگون که مسئول احیا، پوشش دار کردن و پایدار کردن موثر نانوذرات آهن احیا شده هستند، شناسایی می شوند (۷۶،۵۹). بارگذاری آهن در ترکیبات عنصری نانوذرات آهن پوشیده شده روی دانه های شیشه ای سنتز شده از طریق فرایندهای پلی الکترولیت های چند لایه، به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی برای این نمونه ها قابل اندازه گیری می باشد (۵۶).

۴. تغییرات و اصلاحات روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

با وجود اثر بخشی این نانو ذرات در حذف آلودگی ها، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ضعف هایی شامل عدم پایداری، خالص سازی و جداسازی دشوار، غیر فعال شدن سریع و تحرک محدود آن ها با توجه به تشکیل آگلومره ها دارند (۸۲،۸۱). برای مقابله با این ضعف های همراه با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و افزایش اثر بخشی آن ها، وضعیت آن ها در حال اصلاح شدن بیش تر و بیش تر می باشد (۸۳). متداول ترین روش های اصلاحی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، شامل افزودن فلزات دیگر به آن، پوشش دار کردن سطح این نانوذرات و به دام اندازی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی درون یک ماتریکس می باشد.

۴,۱. مخلوط کردن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با فلزات دیگر

یکی از روش های خوب مستند، افزودن یک یا چند فلز نجیب به نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و تشکیل

آلیاژ می‌باشد (۸۴). مقدار کمی از آن فلزات، روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی قرار گرفته و باعث افزایش فعالیت نانو ذرات حاصل شده هم‌چنین، لایه محافظ خوبی در مقابل غیر فعال شدن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی فراهم می‌کند (۸۳).

۴،۲. پوشش‌دار کردن سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی اصلاح ویژگی‌های سطح، یکی از روش‌های اصلی با هدف افزایش پراکندگی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط‌های آبی و افزایش تحرک در محیط‌های متخلخل می‌باشد. پوشش سطحی نانو ذرات باعث تغییر بار سطحی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی شده که این خود مانع از جاذبه الکترواستاتیکی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی می‌شود و در نتیجه آگلومره شدن آن‌ها را کاهش می‌دهد (۸۵). برای این منظور، پلیمرهای طبیعی و اصلاح شده، عوامل فعال سطحی آنیونی و پوشش‌های آلی دیگر مورد آزمایش قرار گرفتند (۸۶). استفاده از پلیمرهای زیستی با توجه به در دسترس بودن آن‌ها، هزینه کم، و ایمنی محیط زیست، به ویژه جالب است. در میان پلیمرهای زیستی، استفاده از نشاسته (۸۷)، کربوکی متیل سلولز (۸۸-۹۱) و صمغ گوار (۹۲) ثابت شده بسیار موفقیت‌آمیز بوده به‌طوری که، باعث کاهش آگلومره شدن، افزایش پایداری، افزایش فعالیت و بهبود تحرک نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی شده است.

۴،۳. نشان دادن نانو ذرات روی یک بستر (ساپورت) یا محصور کردن آن‌ها در یک ماتریکس

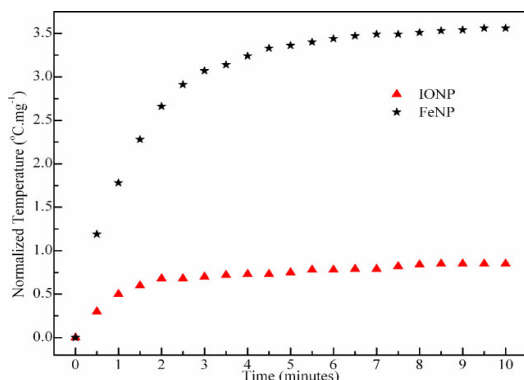
یکی از مشکلات ناشی از استفاده از این نانو ذرات، که مربوط به اندازه کوچک آن‌ها است، جداسازی سخت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از ماتریکس خالص می‌باشد. این مشکل را می‌توان از طریق به کار بردن ساپورت‌های مانند سیلیکا، ژئولیت، الیاف کیتوسان و غشاهای پلیمری، برطرف نمود (۸۳، ۹۳، ۹۴، ۹۵، ۹۶). این کار از طریق فیکس شدن نانو ذرات روی سطح ساپورت یا

به دام افتادن نانو ذرات در داخل خلل و فرج ساپورت‌ها انجام می‌شود. این تغییرات و اصلاحات در سطح بیرونی نانو ذرات، موجب کاهش آگلومره شدن، بهبود تحرک و افزایش سطح موثر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی می‌شود.

۵. ارزیابی سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، محدودیت‌ها و چشم‌اندازهای در کاربرد آن

به غیر از مزایای ناشی از استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در بازسازی محیط زیست، هم‌چنین یک تهدید ناشی از سمیت این نانو ذرات به سمت موجودات زنده وجود دارد. سمیت نانو ذرات می‌تواند به وسیله انواع عوامل ایجاد شود. با وجود این، تا حد زیادی می‌تواند به واکنش‌پذیری بالای آن‌ها مربوط می‌باشد. گزارشات نسبتاً کمی راجع به سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی وجود دارد. اکثر مطالعات مربوط به نانو ذرات برپایه اکسید آهن می‌باشد (۹۷، ۹۸). مشخص کردن سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل استفاده فزاینده از این نانو ذرات در تصفیه آب و اصلاح خاک و هم‌چنین در پزشکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اثر منفی این نانو ذرات روی گیاهان به مسدود شدن جذب آب و مواد غذایی توسط ریشه‌های گیاه نسبت داده شده است که در نتیجه تجمع و رسوب کردن نانو ذرات بر روی سطح ریشه گیاه ایجاد می‌شود (۹۹، ۱۰۰). گزارشات نسبتاً کمی راجع به سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی روی سلول‌های پستانداران وجود دارد (۱۰۱، ۱۰۲). سلول‌های بافت مخاط برونش بشر در حضور نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی حل شده در سرم فیزیولوژی، مردند (۱۰۱، ۱۰۲). تحقیقات نشان می‌دهد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی می‌تواند موجب اثرات سمی روی میکروگلیای نرون‌های جانور جونده شود (۱۰۱). اصلاح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، به عنوان مثال به عنوان یک نتیجه از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با پلی‌آسپاراژینات، سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را از طریق محدود کردن تماس مستقیم نانو ذرات با

صفر ظرفیتی در مقایسه با نانوذرات اکسید آهن، امکان ایجاد حرارت در فرکانس‌هایی در محدوده ایمن (کمتر از ۱/۲ مگا هرتز) را به آن‌ها می‌دهد. با توجه به مطالب گفته شده، بدیهی است که هایپر ترمی محلی با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی دست یافتنی است در حالی که اگر خواسته شود این کار با نانوذرات اکسید آهن انجام شود، برای تولید همان درجه حرارت به یک دوز بیست برابر یا بیش تر نیاز می‌باشد (۲۷).



تصویر شماره ۲: داده های هایپر ترمی برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از میدان مغناطیسی متناوب ۴۰۰ مگا هرتز و ۴ اورستد (۲۷)

۲. تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (ام.آر.آی) تاکنون، تکنیک تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (ام.آر.آی) با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی به یکی از مهم ترین راه های تصویر برداری تشخیصی درون تنی تبدیل شده است. که از طریق اعمال یک میدان مغناطیسی قوی به هسته اتم های هیدروژن در محیط آبی در بدن، برای انتشار یک میدان فرکانس رادیویی صورت می گیرد. سپس، اتم های هیدروژن از میدان های فرکانس رادیویی انرژی جذب می کنند و یک سیگنال قابل تشخیص تولید می کنند. بدین ترتیب به منظور شناسایی و درمان سرطان ها و تومور های خطرناک، به خصوص تشخیص سرطان در مراحل اولیه و شروع هر چه زودتر مراحل درمانی آن، سطوح کنتراست بین بافت های مختلف و عوامل کنتراست در داخل بدن حیوان و انسان

سلول ها، کاهش می دهد (۱۰۱). با این حال، شایان ذکر است که استفاده از تغییرات اصلاحی مناسب، روش سنتزی مناسب، و یا دوز مناسب، می تواند اثرات منفی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی محیط زیست و انسان را به حداقل برساند.

۶. کاربردها

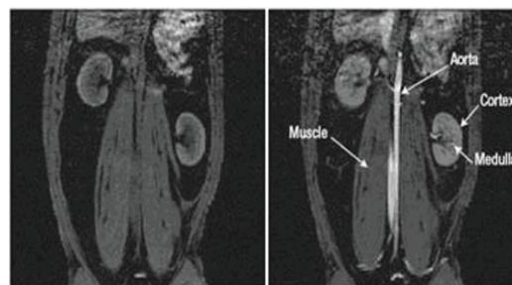
۶.۱. هایپر ترمی مغناطیسی

هایپر ترمی مغناطیسی، یک روش درمانی جدید است که در آن نانو ذرات آهن به تومور تزریق شده و توسط یک میدان مغناطیسی حرارت تولید می شود. وقتی یک میدان مغناطیسی به کار برده می شود، ذرات شروع به ارتعاش می کنند، که به نوبه خود، سلول های تومور را از بین می برند. سلول های تومور به وسیله هایپر ترمی مغناطیسی در دمای بالا یعنی ۴۱-۷۰ درجه سانتی گراد، می توانند نابود شوند. در حالی که ملاحظات ایمنی، دما را در بافت های نرمال، به زیر ۴۲ درجه سانتی گراد محدود می کند (۱۰۴، ۱۰۳). بر اساس مغناطیس سنجی نمونه، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در مقایسه با نانو ذرات مشابه اکسید آهن معمول با اندازه ۱۰ نانومتر، مغناطش بسیار بیش تری دارند. مغناطش اشباع ۷۰ (واحد الکترومغناطیسی/گرم) نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با پلی اتیلن گلیکول، به خاطر اندازه نانو ذرات و پوشش پلی اتیلن گلیکول، تنها یک سوم مقدار توده آهن را نشان می دهد. هم چنین مغناطش و وادارندگی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با پلی اتیلن گلیکول در مقایسه با نانو ذرات اکسید آهن پوشیده شده با پلیمر با توزیع اندازه ذره ای و غلظت مشابه، صد مرتبه بالاتر است که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. این دو پارامتر در کاربردهای پزشکی مانند بهبود کنتراست تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (ام.آر.آی) و القای هایپر ترمی محلی برای مرگ سلول های سرطانی از اهمیت بالایی برخوردار هستند. مغناطش بیش تر تولید شده توسط نانوذرات آهن

باید بسیار قوی باشد. بنابراین، ذرات بر پایه آهن سوپر پارامغناطیس به عنوان عوامل تصویربرداری برای تصویربرداری درون تنی در موارد حیوانی و انسانی می تواند به کار برده شود (۲۷).

نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با پلی اتیلن گلیکول با مغناطیس پذیری بزرگ تر از نانو ذرات اکسید آهن هم اندازه، از کاندیدهای خوب برای عامل موثر کنتراست T2 می تواند باشد (۲۷). نانو ذرات با ساختارهای مختلف مانند نانو ذرات (آهن- پلاتین- طلا) کثرتی شده با آنتی بادی، به عنوان عوامل کنتراست ام.آر.آی T2MRI و حسگرهای زیستی مورد استفاده قرار گرفتند.

هم چنین با موفقیت در ام.آر.آی هدفمند سرطان به کار گرفته شد (۱۰۴). نانو ذرات فلزی-آلیاژی اثرات امیدوارکننده در کنتراست T1 به ویژه برای عوامل تصویربرداری آنژیوگرافی از خود نشان دادند. نانو ذرات آهن- کبالت بعد از عامل دار شدن غیر کووالانسی با لایه کربن گرافیتی که با مولکول های فسفولیپید- پلی اتیلن گلیکول پایدار شدند، قابلیت انتشار و پایداری خوبی در محیط آبی پیدا کردند. بعد از آزمایش کردن روی خرگوش، آن ها ام.آر.آی از نوع T1 داخل عروقی در حالت درون تنی (T1 MRI) را با موفقیت نشان دادند. که این امر توانایی بالای کنتراست مثبت گردشی طولانی یک عامل کنتراست بر پایه نانوذرات آهن را نشان می دهد (تصویر شماره ۳) (۱۰۵).

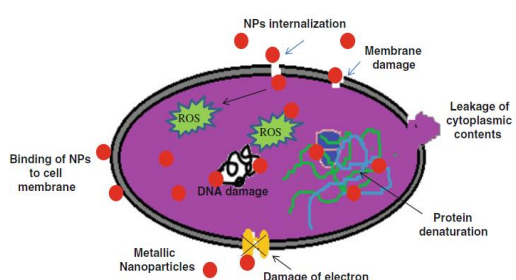


تصویر شماره ۳: تصاویر رزونانس مغناطیسی - T1 یک خرگوش قبل (چپ) و ۳۰ دقیقه بعد (راست) شروع تزریق محلول نانو ذرات آلیاژی (آهن- کبالت) پوشیده شده با کربن گرافیتی با اندازه ۴ نانومتر (۱۰۵)

بدین ترتیب، نانو ذرات بر پایه آهن صفر ظرفیتی (فلزی) به طور بالقوه به عنوان عامل کنتراست تصویربرداری و فرسایش حرارتی در ام.آر.آی (MRI)، سی تی اسکن (توموگرافی کامپیوتری) از طریق تزریق مستقیم به داخل تومورها و توده سرطانی برای تصویربرداری و درمان استفاده می شوند (۱۰۳). اتصال پایدار مواد سطحی به هسته مغناطیسی، امکان الصاق یا اتصال مولکول های کوچک یا آنتی بادی ها را به سطح، بدون خطر جدا شدن پوشش سطحی اولیه، کاهش عملکرد و به هم چسبیدن یا تجمع نانو ذرات، فراهم می کند (۷۲).

۳.۶. خاصیت آنتی باکتریال

نانو ذرات آهن سنتز شده با استفاده از عصاره برگ گیاهان *Lawsonia inermis* و *Gardenia jasminoides* خاصیت آنتی باکتریال در مقابل باکتری های *Staphylococcus aureus* و *Proteus mirabilis*، *Escherichia coli* و *Salmonella enteric* از خود نشان داده اند (۱۰۶). با این که مکانیسم عمل کاملاً مشخص نیست ولی فرض بر این است که نانوذرات در نزدیکی غشای سلولی باکتری تجمع می یابد و به وسیله تخریب غشا باکتری یا از طریق تشکیل حفره در داخل آن نفوذ می کند. پس از ورود به داخل غشاء سلول باکتری، نانوذرات با تولید برخی از رادیکال های آزاد و یا با بسیاری از پروتئین موجود در داخل سلول های باکتریایی برخورد کرده و منجر به غیرفعال شدن آنزیمی می گردد. این وقایع باعث تغییر در محیط داخلی سلول های باکتریایی شده و به نظر می رسد موجب مرگ سلولی می شود که در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است (۱۰۷).



تصویر شماره ۴: مکانیسم فعالیت آنتی باکتریال نانو ذرات فلزی

۶.۴. نشاندار کردن زیستی و جداسازی زیستی

مائدا و همکاران نانو ذرات آهن- پلی (استارین گلیسیدیل متاکریلات)، با قطر حدود ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر به وسیله پلیمریزاسیون دانه‌ای سنتز کردند. نانو ذرات حاصل، دارای مغناطش اشباع قوی هستند. علاوه بر این، جذب غیراختصاصی کمی در مورد مولکول‌های پروتئینی از خود نشان دادند که نشان دهنده انتخاب گزینی بالای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی عامل دار شده می‌باشد. این ویژگی، برای رسیدن به توان عملیاتی بالاتر این نانو ذرات در زیست-غربالگری سودمند می‌باشد (۱۰۸).

مافره و همکاران، با استفاده از اسپکتروسکوپی ارتباطی فلورسانس تمرکزی-دوتایی جذب سطحی سه تا از پروتئین‌های سرمی خون انسان را به نام‌های آل‌بومین، آپولیپوپروتئین آ-یک و آپولیپوپروتئین ای-چهار را به طرف نانو ذرات پلاتین-آهن نشان‌دار شده فلورسانس، آنالیز کرده‌اند (۱۰۹). نانو ذرات آهن-پلاتین به طور خاص برای برنامه‌های کاربردی نانوپزشکی طراحی شده، در یک پوسته پلیمری پلی (متا کریلیک اسید) و نشان‌دار شده با رنگ دارای خاصیت فلورسانس، قرار داده شدند و بر حسب قرار گرفتن داخل سلولی در سلول‌های ریه بررسی شدند. علاوه بر این، پتانسیل آن‌ها در القا یک پاسخ التهابی وابسته به غلظت و زمان انکوباسیون نشان داده شده است (۱۱۰). آلیاژ (آهن-پلاتین) به‌طور قابل توجهی، دارای آنیزوتروپی مغناطیسی بزرگتر از اکسیدهای آهن می‌باشد و زمانی که اندازه ذره‌ای آن‌ها کم‌تر از ۱۰ نانومتر باشد، بهترین کاندید می‌تواند باشد. بنابراین، در این زمینه، کیتاموتو و همکاران، نانو ذرات آلیاژ (آهن-پلاتین) با حساسیت مغناطیسی بالا به جریان متناوب در دمای اتاق را برای کاربردهای زیست-پزشکی مانند دستگاه‌های سنجش مغناطیسی تشخیصی و هایپرترمی مغناطیسی برای درمان سرطان توسعه دادند (۱۱۱).

۶.۵. کاربردهای بیولوژیک

تعدادی از مطالعات آزمایشگاهی و کاربردهای

محلی و میدانی در مورد نانو ذرات آهن نشان داده‌اند که این یک فن‌آوری اصلاحی موثر می‌باشد. از آنجایی که آهن یک عامل احیاکننده قوی است، ویژگی احیاکنندگی قوی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، تخریب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی و معدنی را به ارمغان می‌آورد (۱۱۲). در طول بیست سال گذشته، نانو ذرات آهن توسط محققین برای بهبود و اصلاح آب‌های آلوده، مورد آزمایش قرار گرفته و ثابت شده است که در حذف یا تخریب طیف وسیعی از آلودگی‌های شیمیایی بسیار موثر بوده است، از جمله این آلودگی‌ها شامل بتا-لاکتام، آنتی بیوتیک‌های بر پایه نیترو ایمیدازول (۱۱۳، ۱۱۴)، رنگ‌های آزو (۱۱۵)، حلال‌های کلر دار (۱۱۶)، حشره کش‌های کلردار (۱۱۷)، ارگانو فسفات‌ها (۱۱۸)، نیترو آمین‌ها (۱۱۹)، نیترو آروماتیک‌ها (۱۲۰)، پارا-کلروفل (۱۲۱)، دی فنیل اترهای برم‌دار (۱۲۲)، بی‌فنیل‌های کلر دار (۱۲۳)، آنیون‌های معدنی شامل نترات (۱۲۴، ۱۲۵) و پر کلرات (۱۲۶)، فلزات قلیایی خاکی شامل باریوم (۱۲۷) و برلیوم، نیکل و وانادیوم (۱۲۸)، فلزات واسطه شامل کروم و مولیبدن (۱۲۹)، کبالت (۱۳۰)، مس (۱۳۱، ۱۳۲)، سرب، نقره، روی، کادمیوم (۱۳۳)، تکنیتیوم (۱۳۴)، متالوئیدها شامل آرسنیک (۱۳۵)، سلنیوم (۱۳۶)، اکتینیدها شامل اورانیوم (۱۳۷)، پلوتونیم می‌باشند (۱۳۸، ۱۳۹). با توجه به تغییرات قابل توجه در شیمی آلاینده‌ها، راه‌های متعددی برای حذف آلاینده‌ها شامل جذب، تشکیل کمپلکس، تشکیل رسوب، احیای شیمیایی در سطح مشخص شده است (۱۴۰، ۱۴۱). تحقیق میدانی توسط هی و همکاران با استفاده از نانو ذرات آهن و پالادیوم پایدار شده توسط کربوکی متیل سلولز برای حذف پر کلرو اتیلن و تری کلرو اتیلن نشان داده است که اصلاح نانو ذرات آهن باعث تخریب سریع در عرض چند هفته بعد از تزریق شده است (۱۴۲). علاوه بر این، کوئین و همکارانش که نانو ذرات امولسیون را به استخرهای زیرزمینی تری کلرو اتیلن تزریق کردند، نتیجه گرفتند که بخش قابل توجهی از حذف تری کلرو

اتیلن بر اثر تخریب میکروبی بی هوازی بود. اصلاح نانو ذرات آهن با پوشش پلیمری آلی، ناخواسته اثر جانبی سودمندی داشته است (۱۴۳). گزارش شده است که چنین فرآیندهای اکسیداسیون و احیا در ترکیب منجر به تخریب بالاتر رنگ های آزو و آلاینده های دیگر شده است (۱۴۴، ۱۴۵). بر اساس بررسی های اخیر توسط کارن و همکاران، مواد بر پایه نانو ذرات آهن در بیش از ۹۰ درصد از آب های زیرزمینی به صورت پایلوت و یا در مقیاس بزرگ تر و پروژه های اصلاح خاک مورد استفاده قرار گرفت (۱۴۶). کامپوزیت گرافن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، پتانسیل بسیار زیادی به عنوان جاذب موثر برای غیرفعال کردن سرب از آب نشان می دهد، این مطالعه نشان می دهد که کامپوزیت فوق در بهبود جذب شیمیایی سرب (II) از محلول های آبی موثر بوده و می تواند استفاده شود (۶۸). مجموعه ای از کامپوزیت های کربن فعال گرانولی نوآورانه، با نانو ذرات دو فلزی (آهن / پالادیوم) ترکیب شدند. سیستم نانو کامپوزیتی فوق، یک دکتریناسیون موثر ۹۰ درصدی ۲ - کلرو بی فیل در عرض ۲ روز، جذب کامل باقی مانده ۲ - کلرو بی فیل، محصولات دکتریناسیون را از خود نشان داده است (۱۴۷). نتایج حاصل از این کار نشان می دهد که نانو ذرات دو فلزی (آهن / پالادیوم) ممکن است به عنوان یک جایگزین برای اصلاح و بهبود اتان های کلردار مفید باشند (۱۴۸). نانو ذرات دو فلزی (آهن / پالادیوم) بر پایه سیلیکا، به صورت موفقیت آمیزی برای دکتریناسیون تری کلرو اتیلن به کار برده شده اند (۷۹). تست های گروهی دکتریناسیون، نشان داد که نانو ذرات پایدار شده با کربوکی متیل سلولز، تری کلرو اتیلن را ۱۷ مرتبه سریع تر از نانو ذرات مشابه، تخریب کردند (۵۲). سنتز درجا نانو ذرات آهن پایدار در هوا، جاسازی شده در الیاف سلولزی، منجر به تولید فیلترهای کاغذی مغناطیسی بسیار واکنش پذیر شده است. این مواد مهندسی شده، طیف گسترده ای از کاربردها را در اصلاح و بهبود کیفیت فاضلاب و آب نوشیدنی، شامل کاهش فیل،

حذف کروم، زیست پالایی محیط زیست و کاتالیست، از خود نشان می دهند (۶۹). تحقیق اخیر بی پروا و همکاران، با استفاده از نانو ذرات آهن پایدار شده با آسکوربیک اسید برای حذف کادمیم (II) از محلول آبی نشان داده است که نانو ذرات به طور امید بخشی می توانند به عنوان جاذب موثر کادمیم استفاده بشوند (۱۴۹).

۷. نتیجه گیری و چشم انداز آینده:

بیش از بیست سال گذشته، انواع نانو ذرات معدنی به عنوان عامل کنتراست تصویربرداری رزونانس مغناطیسی ام.آر.آی (MRI) از طریق تلاش های مشترک دانشمندان مشغول به کار در رشته های پزشکی، بیولوژی و علم مواد، مورد پژوهش قرار گرفته شده است. نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی به طور وسیعی به عنوان عوامل کنتراست ام.آر.آی در طحال، کبد و مغز استخوان، توسط جذب انتخابی و تجمع در سلول های سیستم ماکروفاژی، به کار برده شده است (۱۵۰). نانو ذرات بر پایه آهن مغناطیسی با کنترل اندازه و شکل، در مشخص نمودن اطلاعات مربوط به ام.آر.آی می تواند به عنوان عامل تشخیصی استفاده شود. نانو ذرات بر پایه آهن فلزی برای قرار گرفتن در داخل نانو ذرات پلیمری توسط مولکول های آلی پوشش داده می شوند. بنابر این، نانو ذرات بر پایه آلیاژ و اکسید مغناطیسی، می تواند برای ام.آر.آی در تشخیص و هم چنین درمان تومورها و سرطان ها به کار برده شود. در درمان فعلی تومورها و سرطان ها، تکنولوژی ام.آر.آی برای تحقیقات تصویربرداری هنوز بسیار گران قیمت است، که کاهش هزینه های بالای آن برای برنامه های کاربردی گسترده در زندگی ما، مورد نیاز است (۱۰۳). در حال حاضر فن آوری نانو ذرات مغناطیسی، به دلیل خواص مغناطیسی محدود نانو ذرات اکسید آهن، چالش برانگیز است. افزایش مغناطش اشباع نانو ذرات مغناطیسی، ممکن است به ذرات دارای چند گروه عاملی (عوامل چند منظوره)،

اجازه رشد بیش تر را به خصوص در توسعه و پیشرفت ام.آر.آی و درمان هدفمند سرطان در شکل هایپرترمی محلی بدهد (۲۷). بر اساس مغناطیس سنجی نمونه، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پوشیده شده با بیس-کربوکسیل پلی اتیلن گلیکول در مقایسه با نانو ذرات اکسید آهن مشابه با اندازه ۱۰ نانومتر، مغناطش و وادارندگی بسیار بیش تری دارند. زمانی که به یک میدان مغناطیسی نوسانی در یک محدوده فرکانس امن قرار داده شود، افزایش مغناطش ایجاد شده توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، امکان تولید موثرتر هیپرترمی محلی را نسبت به نانو ذرات اکسید آهن فراهم می کند. علاوه بر این، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به نانوذرات اکسید آهن، یک اثر کوتاه کننده بسیار قوی روی زمان استراحت T2 دارند. این مطلب نشان می دهد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، ممکن است عوامل کنتراست ام.آر.آی موثرتری باشند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسل بعدی با پوشش زیست سازگار ممکن است در آینده با ترکیبات زیستی عامل دار شوند و عوامل تصویر برداری بعدی با سازگاری بالا در تشخیص و درمان تومورها و سرطان ها در داخل بدن حیوان و انسان خواهد بود. که موضوع قابل بحث برای دانشمندان خواهد بود. از آنجا که سد خونی- مغزی، یک مانع برای رسیدن دارو به تومورهای مغزی می باشد. در جهت گیری های تحقیقات بعدی، سنتز کنترل شده نانوذرات پلیمری پلی (لاکتیک- کو گلیکولیک اسید)، (PLGA)، بر پایه آهن فلزی، می تواند توانایی عوامل تشخیصی و یا درمانی را برای رسیدن به سلول های هدف در داخل مغز، بهبود بخشد (۱۵۱). افزایش مغناطش

فراهم شده توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی هنگامی که به یک میدان مغناطیسی متناوب در یک محدوده فرکانس امن قرار داده می شوند امکان القای هیپرترمی محلی موثرتر نسبت به نانو ذرات اکسید آهن را فراهم می کند. اثرات قوی تر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به نانو ذرات اکسید آهن در کوتاه کردن زمان استراحت T2 در ام.آر.آی نشان می دهد که نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی پتانسیل این را دارند که به عنوان عوامل کنتراست ام.آر.آی قوی تری و برتر نسبت به نانو ذرات اکسید آهن رایج، مورد استفاده قرار بگیرند. علاوه بر این، پوشش زیست سازگار پلی اتیلن گلیکول نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی ممکن است الصاق یا اتصال استوکیومتری و کووالانسی لیگاندهای فعال زیستی مانند آنتی بادی ها یا لیگاندهای رسپتوری مخصوص سلول های سرطانی، برای عامل دار کردن سطح نانوذرات و هدف قراردادن سلول ها را فراهم کند. هدف قرار دادن مغناطیسی بافت ها ممکن است به علت ویژگی های مغناطیسی برتر این نانوذرات باشد (۲۷). برای تصویر برداری و درمان در شکل هایپرترمی محلی، ممکن است در آینده شاهد تولید نانوذرات آهن صفر ظرفیتی عامل دار شده با پوشش زیست سازگار با الصاق پپتیدهای خاص به سلول های سرطانی باشیم. با توجه به توانایی ترکیب کنتراست ام.آر.آی و درمان در قالب هایپرترمی و هم چنین امکان عامل دار کردن نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی خاص به نشانگرهای زیستی، ممکن است در آینده شاهد پیشرفت های چشمگیری از کاربرد نانوذرات مغناطیسی در تحقیقات زیست پزشکی و در نهایت در کاربردهای بالینی باشیم (۱۵۲).

References

1. Jortner J, Rao CNR. Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions. Pure Appl Chem 2002; 74(9): 1491-1506.
2. Rao JP, Gruenberg P, Geckeler KE. Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives. Prog Polym Sci 2015; 40: 138-147.
3. Dias AM, Hussain A, Marcos AS, Roque AC. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids

- modified with polysaccharides. *Biotechnol Adv* 2011; 29(1): 142-155.
4. Lim CW, Lee IS. Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions. *Nano Today* 2010; 5(5): 412-434.
 5. Rao JP, Geckeler KE. Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters. *Prog Polym Sci* 2011; 36(7): 887-913.
 6. Rao JP, Geckeler KE. Cyclodextrin supramacromolecules: unexpected formation in aqueous phase under ambient conditions. *Macromol Rapid Commun* 2011; 32(5): 426-430.
 7. Lu AH, Salabas EE, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition* 2007; 46(8): 1222-1244.
 8. Schärfl W. Current directions in core-shell nanoparticle design. *Nanoscale* 2010; 2(6): 829-843.
 9. Panáček A, Kvítek L, Pucek R, Kolář M, Večeřová R, Pizúrová N, et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J Phys Chem B* 2006; 110(33): 16248-16253.
 10. Hilger I, Kießling A, Romanus E, Hiergeist R, Hergt R, Andrä W, et al. Magnetic nanoparticles for selective heating of magnetically labelled cells in culture: preliminary investigation. *Nanotechnology* 2004; 15(8): 1027.
 11. Campbell RB. Battling tumors with magnetic nanotherapeutics and hyperthermia: turning up the heat. *Nanomedicine(Lond)* 2007; 2(5): 649-652.
 12. Johannsen M, Gneveckow U, Eckelt L, Feussner A, Waldöfner N, Scholz R, et al. Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: presentation of a new interstitial technique. *Int J Hyperthermia* 2005; 21(7): 637-647.
 13. Brown MA, Semelka RC. MRI: Basic Principles and Applications. 4th ed. New York: John Wiley & Sons; 2003.
 14. Weissleder R, Mahmood U. Molecular imaging. *Radiology* 2001; 219(2): 316-333.
 15. Cassim SM, Giustini AJ, Baker I, Hoopes PJ. Development of novel magnetic nanoparticles for hyperthermia cancer therapy. *Proc SPIE int Soc Opt Eng*; 2011: 7901.
 16. Na HB, Song IC, Hyeon T. Inorganic Nanoparticles for MRI Contrast Agents. *Adv Mater* 2009; 21(1): 2133-2148.
 17. Pankhurst QA, Connolly J, Jones S, Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied Physics* 2003; 36(13): R167.
 18. Huh Y-M, Jun Y-w, Song H-T, Kim S, Choi J-S, Lee J-H, et al. In vivo magnetic resonance detection of cancer by using multifunctional magnetic nanocrystals. *J Am Chem Soc* 2005; 127(35): 12387-12391.
 19. Bomati-Miguel O, Morales MP, Tartaj P, Ruiz-Cabello J, Bonville P, Santos M, et al. Fe-based nanoparticulate metallic alloys as contrast agents for magnetic resonance imaging. *Biomaterials* 2005; 26(28): 5695-5703.
 20. Neuwelt E, Varallyay P, Bago A, Muldoon L, Nesbit G, Nixon R. Imaging of iron oxide nanoparticles by MR and light microscopy in patients with malignant brain tumours. *Neuropathol Appl Neurobiol* 2004; 30(5): 456-471.
 21. Shapiro EM, Skrtic S, Sharer K, Hill JM, Dunbar CE, Koretsky AP. MRI detection of single particles for cellular imaging. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2004; 101(30): 10901-10906.

22. Slotkin JR, Cahill KS, Tharin SA, Shapiro EM. Cellular magnetic resonance imaging: nanometer and micrometer size particles for noninvasive cell localization. *Neurotherapeutics* 2007; 4(3): 428-433.
23. Lee J-H, Huh Y-M, Jun Y-W, Seo J-W, Jang J-T, Song H-T, et al. Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging. *Nature Medicine* 2007; 13(1): 95-99.
24. McCarthy JR, Kelly KA, Sun EY, Weissleder R. Targeted delivery of multifunctional magnetic nanoparticles. *Nanomedicine* 2007; 2(2): 153-156.
25. Lewin M, Carlesso N, Tung C-H, Tang X-W, Cory D, Scadden DT, et al. Tat peptide-derivatized magnetic nanoparticles allow in vivo tracking and recovery of progenitor cells. *Nat Biotechnol* 2000; 18(4): 410-414.
26. Moore A, Marecos E, Bogdanov A Jr, Weissleder R. Tumoral Distribution of Long-circulating Dextran-coated Iron Oxide Nanoparticles in a Rodent Model 1. *Radiology* 2000; 14(2): 568-574.
27. Hadjipanayis CG, Bonder MJ, Balakrishnan S, Wang X, Mao H, Hadjipanayis GC. Metallic iron nanoparticles for MRI contrast enhancement and local hyperthermia. *Small* 2008; 4(11): 1925-1929.
28. Chertok B, David AE, Huang Y, Yang VC. Glioma selectivity of magnetically targeted nanoparticles: a role of abnormal tumor hydrodynamics. *J Control Release* 2007; 122(3): 315-323.
29. Alexiou C, Arnold W, Klein R, Parak F, Hulin P, Bergemann C, et al. Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting. *Cancer Res* 2000; 60(23): 6641-6648.
30. Zhang W-x. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research* 2003; 5(3-4): 323-332.
31. Jain KK. Nanotechnology-based drug delivery for cancer. *Technol Cancer Res Treat* 2005; 4(4): 407-416.
32. Nasongkla N, Bey E, Ren J, Ai H, Khemtong C, Guthi JS, et al. Multifunctional Polymeric Micelles as Cancer-Targeted, MRI-Ultrasensitive Drug Delivery Systems. *Nano Lett* 2006; 6(11): 2427-2430.
33. Saharan P, Chaudhary GR, Mehta S, Umar A. Removal of water contaminants by iron oxide nanomaterials. *J Nanosci Nanotechnol* 2014; 14(1): 627-643.
34. Selvin R, Hsu H-L, Arul NS, Mathew S. Comparison of photo-catalytic efficiency of various metal oxide photo-catalysts for the degradation of methyl orange. *Science of Advanced Materials* 2010; 2(1): 58-63.
35. Qu X, Alvarez PJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res* 2013; 47(12): 3931-3946.
36. Adekunle AS, Ozoemena KI. Voltammetric and impedimetric properties of nano-scaled-Fe₂O₃ catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes: catalytic detection of dopamine. *Int J Electrochem Sci* 2010; 5: 1726-1742.
37. Shan G, Yan S, Tyagi RD, Surampalli RY, Zhang TC. Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 2009; 13(2): 110-119.
38. Yan W, Lien H-L, Koel BE, Zhang W-x. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts* 2013; 15(1): 63-77.

39. Sun Y-P, Li X-q, Cao J, Zhang W-x, Wang HP. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 2006; 120(1-3): 47-56.
40. Wang C-B, Zhang W-x. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ Sci Technol* 1997; 31(7): 2154-2156.
41. Galvee GN, Klabunde KJ, Sorensen CM, Hadjipanayis GC. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders. *J Inorg Chem* 1995; 34(1): 28-35.
42. Chen SS, Hsu HD, Li CW. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Journal of Nanoparticle Research* 2004; 6(6): 639-647.
43. Li S, Yan W, Zhang WX. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem* 2009; 11(10): 1618-1626.
44. Nurmi JT, Tratnyek PG, Sarathy V, Baer DR, Amonette JE, Pecher K, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environ Science Technol* 2005; 39(5): 1221-1230.
45. Liu H, Chen T, Chang D, Chen D, Liu Y, He H, et al. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Mater Chem Phys* 2012; 133(1): 205-211.
46. Li F, Vipulanandan C, Mohanty KK. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003; 223(1-3): 103-112.
47. Chatterjee A, Chakravorty D. Glass-metal nanocomposite synthesis by metal organic route. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1989; 22(9): 1386.
48. Mahajan D, Vijayaraghavan P. Selective synthesis of mixed alcohols catalyzed by dissolved base-activated highly dispersed slurried iron. *Fuel* 1999; 78(1): 93-100.
49. Suslick KS, Choe S-B, Cichowlas AA, Grinstaff MW. Sonochemical synthesis of amorphous iron. *Nature* 1991; 353(6343): 414-416.
50. Mahajan D, Papish ET, Pandya K. Sonolysis induced decomposition of metal carbonyls: kinetics and product characterization. *Ultrason Sonochem* 2004; 11(6): 385-392.
51. Carpenter E, Calvin S, Stroud R, Harris V. Passivated iron as core-shell nanoparticles. *Chem Mater* 2003; 15(17): 3245-3246.
52. He F, Zhao D, Liu J, Roberts CB. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind Eng Chem Res* 2007; 46(1): 29-34.
53. Lee HS, Lee WC, Furubayashi T. A comparison of coprecipitation with microemulsion methods in the preparation of magnetite. *J Appl Phys* 1999; 85(8): 5231-5233.
54. Wilcoxon J, Provencio P. Use of surfactant micelles to control the structural phase of nanosize iron clusters. *J Phys Chem B* 1999; 103(45): 9809-9812.
55. Kern W. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology, and Applications*. 2nd ed. 1993.
56. Huang Q, Shi X, Pinto RA, Petersen EJ, Weber Jr WJ. Tunable synthesis and immobilization of zero-valent iron

- nanoparticles for environmental applications. *Environ Sci Technol* 2008; 42(23): 8884-8889.
57. Hoag GE, Collins JB, Holcomb JL, Hoag JR, Nadagouda MN, Varma RS. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J Mater Chem* 2009; 19(45): 8671-8677.
 58. Njagi EC, Huang H, Stafford L, Genuino H, Galindo HM, Collins JB, et al. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* 2010; 27(1): 264-271.
 59. Shahwan T, Sirriah SA, Nairat M, Boyacı E, Eroğlu AE, Scott TB, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 258-266.
 60. Nadagouda MN, Castle AB, Murdock RC, Hussain SM, Varma RS. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem* 2010; 12(1): 114-122.
 61. Huang L, Weng X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2014; 117: 801-804.
 62. Machado S, Grosso JP, Nouws HPA, Albergaria JT, Delerue-Matos C. Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron nanoparticles. *Sci Total Environ* 2014; 496: 233-240.
 63. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J Hazard Mater* 2014; 267: 194-205.
 64. Fatissou J, Ghoshal S, Tufenkji N. Deposition of carboxymethylcellulose-coated zero-valent iron nanoparticles onto silica: Roles of solution chemistry and organic molecules. *Langmuir* 2010; 26(15): 12832-12840.
 65. Petala E, Dimos K, Douvalis A, Bakas T, Tucek J, Zbořil R, et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr (VI) removal from aqueous solution. *J Hazard Mater* 2013; 261: 295-306.
 66. Hwang Y, Lee Y-C, Mines PD, Huh YS, Andersen HR. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination. *Appl Catal B: Environ* 2014; 147: 748-755.
 67. WooáLee J, BináKim S. Enhanced Cr (VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Nanoscale* 2011; 3(9): 3583-3585.
 68. Jabeen H, Kemp KC, Chandra V. Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles-graphene composite for the treatment of lead contaminated water. *J Environ Manage* 2013; 130: 429-435.
 69. Datta KKR, Petala E, Datta KJ, Perman JA, Tucek J, Bartak P, et al. NZVI Modified Magnetic Filter Paper with High Redox and Catalytic Activities for Advanced Water Treatment Technologies. *Chem Commun* 2014; 50(99): 15673-15676.
 70. He F, Zhang M, Qian T, Zhao D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *J Colloid Interface Sci* 2009; 334(1): 96-102.
 71. Cauchetier M, Croix O, Herlin N, Luce M. Nanocomposite Si/C/N powder production by laser-aerosol interaction. *J Am Ceram Soc* 1994; 77(4): 993-998.

72. Leconte Y, Veintemillas-Verdaguer S, Morales M, Costo R, Rodríguez I, Bonville P, et al. Continuous production of water dispersible carbon-iron nanocomposites by laser pyrolysis: Application as MRI contrasts. *J Colloid Interface Sci* 2007; 313(2): 511-518.
73. Lu Y, Zhu Z, Liu Z. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene. *Carbon* 2005; 43(2): 369-374.
74. Jamei MR, Khosravi MR, Anvaripour B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles. *Ultrason Sonochem* 2014; 21(1): 226-233.
75. Datta S, Mitra S, Chakravorty D, Ram S, Bahadur D. Preparation of glass-metal microcomposites by sol-gel route. *J Mater Sci Lett* 1986; 5(1): 89-90.
76. Arshadi M, Soleymanzadeh M, Salvacion J, SalimiVahid F. Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) supported on sineguelas waste for Pb (II) removal from aqueous solution: Kinetics, thermodynamic and mechanism. *J Colloid Interface Sci* 2014; 426: 241-251.
77. Jia H, Wang C. Comparative studies on montmorillonite-supported zero-valent iron nanoparticles produced by different methods: reactivity and stability. *Environ Technol* 2013; 34(1): 25-33.
78. Luo N, Liu K, Liu Z, Li X, Chen S, Shen Y, et al. Controllable synthesis of carbon coated iron-based composite nanoparticles. *Nanotechnology* 2012; 23(47): 475603.
79. Meeks ND, Smuleac V, Stevens C, Bhattacharyya D. Iron-based nanoparticles for toxic organic degradation: Silica platform and green synthesis. *Ind Eng Chem Res* 2012; 51(28): 9581-9590.
80. Mao Z, Wu Q, Wang M, Yang Y, Long J, Chen X. Tunable synthesis of SiO₂-encapsulated zero-valent iron nanoparticles for degradation of organic dyes. *Nanoscale Res letts* 2014; 9(1): 501.
81. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J Hazard Mater* 2014; 267: 194-205.
82. Mueller NC, Braun J, Bruns J, Černík M, Rissing P, Rickerby D, et al. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ Sci Pollut Res* 2012; 19(2): 550-558.
83. Yan W, Lien HL, Koel BE, Zhang WX. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ Sci Processes Impacts* 2013; 15(1): 63-77.
84. Crane RA, Scott TB. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J Hazard Mater* 2012; 211-212: 112-125.
85. Tesh SJ, Scott TB. Nano- Composites for Water Remediation: A Review. *Adv Mater* 2014; 26(35): 6056-6068.
86. Tosco T, Papini MP, Viggi CC, Sethi R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production* 2014; 77: 10-21.
87. Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Res* 2007; 41(15): 3497-3505.
88. He F, Zhao D, Liu J, Roberts CB. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Ind Eng Chem Res* 2007; 46(1): 29-34.
89. Naja G, Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G, Hawari J. Degradation of hexahydro-1, 3,

- 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2008; 42(12): 4364-4370.
90. Qiu X, Fang Z, Yan X, Gu F, Jiang F. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: Laboratory study and numerical simulation. *Chem Eng J* 2012; 193-194: 358-365.
 91. Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Res* 2007; 41(15): 3497-3505.
 92. Tiraferri A, Chen KL, Sethi R, Elimelech M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *J Colloid Interface Sci* 2008; 324(1): 71-79.
 93. Li S, Wu P, Li H, Zhu N, Li P, Wu J, et al. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Appl Clay Sci* 2010; 50(3): 330-336.
 94. Zhan J, Zheng T, Piringer G, Day C, McPherson GL, Lu Y, et al. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for in situ remediation of trichloroethylene. *Environ Sci Technol* 2008; 42(23): 8871-8876.
 95. Horzum N, Demir MM, Nairat M, Shahwan T. Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic. *RSC Adv* 2013; 3(21): 7828-7837.
 96. Tesh SJ, Scott TB. Nano- Composites for Water Remediation: A Review. *Adv Mater* 2014; 26(35): 6056-6068.
 97. Møller P, Jacobsen NR, Folkmann JK, Danielsen PH, Mikkelsen L, Hemmingsen JG, et al. Role of oxidative damage in toxicity of particulates. *Free Radic Res* 2009; 44(1): 1-46.
 98. Nel A, Xia T, Mädler L, Li N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 2006; 311(5761): 622-627.
 99. El- Temsah YS, Joner EJ. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environ Toxicol* 2012; 27(1): 42-49.
 100. Ma X, Gurung A, Deng Y. Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species. *Sci Total Environ* 2013; 443: 844-849.
 101. Phenrat T, Long TC, Lowry GV, Veronesi B. Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. *Environ Sci Technol* 2008; 43(1): 195-200.
 102. Keenan CR, Goth-Goldstein R, Lucas D, Sedlak DL. Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe (II) in human bronchial epithelial cells. *Environ Sci Technol* 2009; 43(12): 4555-4560.
 103. Viet Long N, Minh Thi C, Yong Y, Cao Y, Wu H, Nogami M. Synthesis and Characterization of Fe-Based Metal and Oxide Based Nanoparticles: Discoveries and Research Highlights of Potential Applications in Biology and Medicine. *Recent pat Nanotechnol* 2014; 8(1): 52-61.
 104. Choi J-s, Jun Y-w, Yeon S-I, Kim HC, Shin J-S, Cheon J. Biocompatible heterostructured nanoparticles for multimodal biological detection. *J Am Chem Soc* 2006; 128(50): 15982-15983.
 105. Seo WS, Lee JH, Sun X, Suzuki Y, Mann D, Liu Z, et al. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents. *Nat Mater* 2006; 5(12): 971-976.

106. Naseem T, Farrukh MA. Antibacterial activity of green synthesis of iron nanoparticles using Lawsonia inermis and Gardenia jasminoides leaves extract. *J Chem* 2015; 2015.
107. Singla R, Guliani A, Kumari A, Yadav SK. Metallic Nanoparticles, Toxicity Issues and Applications in Medicine. In *Nanoscale Materials in Targeted Drug Delivery, Theragnosis and Tissue Regeneration*. Singapore: Springer; 2016. p. 41-80.
108. Maeda M, Kuroda CS, Shimura T, Tada M, Abe M, Yamamuro S, et al. Magnetic carriers of iron nanoparticles coated with a functional polymer for high throughput bioscreening. *J Appl Phys* 2006; 99(8): 08H103-08H103-3.
109. Maffre P, Nienhaus K, Amin F, Parak WJ, Nienhaus GU. Protein Adsorption onto FePt Nanoparticles Investigated by Dual-Focus Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Biophys J* 2012; 102(3): 401a.
110. Lehmann AD, Parak WJ, Zhang F, Ali Z, Röcker C, Nienhaus GU, et al. Fluorescent-Magnetic Hybrid Nanoparticles Induce a Dose- Dependent Increase in Proinflammatory Response in Lung Cells in vitro Correlated with Intracellular Localization. *Small* 2010; 6(6): 753-762.
111. Kitamoto Y, He JS. Chemical synthesis of FePt nanoparticles with high alternate current magnetic susceptibility for biomedical applications. *Electrochimica Acta* 2009; 54(25): 5969-5972.
112. Tang SC, Lo IM. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res* 2013; 47(8): 2613-2632.
113. Ghauch A, Tuqan A, Assi HA. Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environ Pollut* 2009; 157(5): 1626-1635.
114. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011; 268(1-3): 60-67.
115. Fan J, Guo Y, Wang J, Fan M. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J Hazard Mater* 2009; 166(2): 904-910.
116. Liu Y, Majetich SA, Tilton RD, Sholl DS, Lowry GV. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ Sci Technol* 2005; 39(5): 1338-1345.
117. Elliott DW, Lien H-L, Zhang W-X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles. *J Environ Eng* 2009; 135(5): 317-324.
118. Ambashta RD, Repo E, Sillanpää M. Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under the influence of a static magnetic field. *Ind Eng Chem Res* 2011; 50(21): 11771-11777.
119. Naja G, Halasz A, Thiboutot S, Ampleman G, Hawari J. Degradation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) using zerovalent iron nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2008; 42(12): 4364-4370.
120. Zhang X, Lin Y-m, Shan X-q, Chen Z-l. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. *Chem Eng J* 2010; 158(3): 566-570.
121. Cheng R, Wang J-L, Zhang W-X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe-0 and nanosized Fe-0. *J Hazard Mater* 2007; 144(1-2): 334-339.

122. Shih YH, Tai YT. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere* 2010; 78(10): 1200-1206.
123. Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nanoparticles. *Chemosphere* 2007; 66(6): 1031-1038.
124. Wang W, Jin Z-h, Li T-l, Zhang H, Gao S. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol-water solution for nitrate removal. *Chemosphere* 2006; 65(8): 1396-1404.
125. Sohn K, Kang SW, Ahn S, Woo M, Yang S-K. Fe (0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation. *Environ Sci Technol* 2006; 40(17): 5514-5519.
126. Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Research* 2007; 41(15): 3497-505.
127. Celebi O, Üzümlü Ç, Shahwan T, Erten H. A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *J Hazard Mater* 2007; 148(3): 761-767.
128. Klimkova S, Cernik M, Lacinova L, Filip J, Jancik D, Zboril R. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 2011; 82(8): 1178-1184.
129. Scott T, Popescu I, Crane R, Noubactep C. Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 280-287.
130. Üzümlü Ç, Shahwan T, Eroğlu AE, Lieberwirth I, Scott TB, Hallam KR. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co²⁺ ions under various experimental conditions. *Chem Eng J* 2008; 144(2): 213-220.
131. Karabelli D, Üzümlü Car, Shahwan T, Eroğlu AE, Scott TB, Hallam KR, et al. Batch removal of aqueous Cu²⁺ ions using nanoparticles of zero-valent iron: a study of the capacity and mechanism of uptake. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47(14): 4758-4764.
132. Lien H-L, Jhuo Y-S, Chen L-H. Effect of heavy metals on dechlorination of carbon tetrachloride by iron nanoparticles. *Environ Eng Sci* 2007; 24(1): 21-30.
133. Li X-Q, Zhang W-X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J Phys Chem* 2007; 111(19): 6939-6946.
134. Darab JG, Amonette AB, Burke DS, Orr RD, Ponder SM, Schrick B, et al. Removal of pertechnetate from simulated nuclear waste streams using supported zerovalent iron. *Chem Mater* 2007; 19(23): 5703-5713.
135. Kanel SR, Nepal D, Manning B, Choi H. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research* 2007; 9(5): 725-735.
136. Olegario JT, Yee N, Miller M, Sczepaniak J, Manning B. Reduction of Se (VI) to Se (-II) by zerovalent iron nanoparticle suspensions. *Journal of Nanoparticle Research* 2010; 12(6): 2057-2068.
137. Dickinson M, Scott TB. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *J Hazard Mater* 2010; 178(1): 171-179.
138. Yan S, Hua B, Bao Z, Yang J, Liu C, Deng B. Uranium (VI) removal by nanoscale zerovalent iron in anoxic batch systems. *Environ Sci*

- Technol 2010; 44(20): 7783-7789.
139. Crane R, Dickinson M, Popescu I, Scott T. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. *Water Res* 2011; 45(9): 2931-2942.
 140. Miehr R, Tratnyek PG, Bandstra JZ, Scherer MM, Alowitz MJ, Bylaska EJ. Diversity of contaminant reduction reactions by zerovalent iron: Role of the reductate. *Environ Sci Technol* 2004; 38(1): 139-147.
 141. Crane R, Scott T. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *J Hazard Mater* 2012; 211-212: 112-125.
 142. He F, Zhao D, Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Res* 2010; 44(7): 2360-2370.
 143. Quinn J, Geiger C, Clausen C, Brooks K, Coon C, O'Hara S, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 2005; 39(5): 1309-1318.
 144. Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 256-264.
 145. Moon B-H, Park Y-B, Park K-H. Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination* 2011; 268(1-3): 249-252.
 146. Karn B, Kuiken T, Otto M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environ Health Perspect* 2009; 117(12): 1823-1831.
 147. Choi H, Al-Abed SR, Agarwal S, Dionysiou DD. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chem Mater* 2008; 20(11): 3649-3655.
 148. Lien H-L, Zhang W-X. Hydrodechlorination of Chlorinated Ethanes by Nanoscale Pd/Fe Bimetallic Particles. *J Environ Eng* 2005; 131(1): 4-10.
 149. Savasari M, Emadi M, Bahmanyar MA, Biparva P. Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology. *J Ind Eng Chem* 2014; 21: 1403-1409.
 150. Semelka RC, Helmberger TK. Contrast Agents for MR Imaging of the Liver 1. *Radiology* 2001; 218(1): 27-38.
 151. Invernici G, Cristini S, Alessandri G, E Navone S, Canzi L, Taviani D, et al. Nanotechnology advances in brain tumors: the state of the art. *Recent pat Anticancer Drug Discov* 2011; 6(1): 58-69.
 152. Rosensweig RE. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2002; 252: 370-374.