



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

*Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων
μαγνητίτη / β- κυκλοδεξτρίνης (Fe_3O_4/β -CD)*

Μεταπτυχιακή Εργασία

Κουρίνου Μυρτώ

Επιβλέπων καθηγητής :

Χριστοφόρου Ευάγγελος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

***Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων
μαγνητίτη / β- κυκλοδεξτρίνης (Fe_3O_4/β -CD)***

Μεταπτυχιακή Εργασία

Κουρίνου Μυρτώ

Επιβλέπων καθηγητής :

Χριστοφόρου Ευάγγελος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από τα μέλη της τριμελούς επιτροπής:

Ευάγγελος Χριστοφόρου, Καθηγητής ΗΜΜΥ του ΕΜΠ,

.....

Αφροδίτη Κτενά, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ,

.....

Ιωάννης Ράπτης, Καθηγητής ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ,

.....

Αθήνα, Ιούνιος 2019

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, μου δίνεται η ευκαιρία να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ευάγγελο Χριστοφόρου καθηγητή ΕΜΠ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την καθοδήγησή του κατά την εκπόνηση της διπλωματικής.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής κύριο Ιωάννη Ράπτη (Καθηγητής ΕΜΠ) και την κυρία Αφροδίτη Κτενά (Καθηγήτρια ΕΚΠΑ), για την τιμή που μου κάνουν να παρευρεθούν στην παρουσίαση της διπλωματικής μου.

Οφείλω μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Κούλη Μαρία – Ελισάβετ για την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου στο εργαστήριο για την άψογη συνεργασία που είχαμε και τη βοήθειά τους σε οτιδήποτε χρειάστηκα.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένειά μου, το σύντροφό μου και τους υπέροχους φίλους μου για την υποστήριξη και την πίστη που έδειξαν σε μένα .

**Σε ‘σένα, που μου ‘μαθες
στα δύσκολα να μην το βάζω κάτω.**

Στα χρωστάω όλα.

Ευχαριστώ.

“Να λείπεις, δεν είναι τίποτα να λείπεις.

Αν έχεις λείψει για ό,τι πρέπει,

θα ‘σαι για πάντα μέσα σ’ όλα εκείνα

που γι’ αυτά έχεις λείψει.”

Γ.Ρίτσος

Περίληψη

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια (MNPs) λόγω της υψηλής επιφάνειας, της βιοσυμβατότητας, της χαμηλής τοξικότητας και ισχυρής μαγνητικής τους απόκρισης, βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Η χημική σύνθεση, ο έλεγχος του μεγέθους και η μορφολογία των νανοσωματιδίων είναι παράμετροι, οι οποίες μπορούν να ελεγχθούν μέσω της μεθόδου παραγωγής των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου με μια χρονικά σύντομη και απλή διαδικασία κι έπειτα η επικάλυψη των νανοσωματιδίων με β-κυκλοδεξτρίνη (β-cd). Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου σύνθεσης μέσω μικροκυμάτων, είναι ο μειωμένος χρόνος αντίδρασης, καθώς και η ομοιογενής θέρμανση. οξείδια του σιδήρου συντέθηκαν, χρησιμοποιώντας διαλύματα νερού, χλωριούχων αλάτων του σιδήρου ($\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$) και διάλυμα αμμωνίας. Τα παραγόμενα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου (IR), περίθλασης ακτινών X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος (VSM) .

Λέξεις κλειδιά

Νανοτεχνολογία, Νανοσωματίδια, Μαγνητικά νανοσωματίδια Μαγνητισμός, Κυκλοδεξτρίνες, β-κυκλοδεξτρίνη, Οξείδια του σιδήρου

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (MNPs) due to their high specific surface area, biocompatibility, low toxicity and strong magnetic responsivity, have emerged as supreme materials in many fields, such as biology, medicine, environment and material science. Morphology and size control of nanoparticles are parameters strongly dependent on the method of preparation. A variety of techniques have been used to synthesize iron oxides, such as co-precipitation, thermal decomposition, polyol and other method, but they all suffer from serious drawbacks. The aim of this research is to investigate a microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles which is fast and simple, in order to evaluate the participation of β -cyclodextrin (β -CD) during the synthesis. Cyclodextrins are natural oligosaccharides which have the molecular inclusion/complexation capabilities through host-guest interactions with a wide variety of organic and inorganic molecules. Attaching cyclodextrins with magnetic, stable nanoparticles leads to a new generation of magneto-responsive binding materials and may lead to a new generation of adsorbents which will provide new opportunities for applications in the fields of bioseparation and purification, contaminants removal from wastewater in environment pollution cleanup and hydrophobic drug delivery. The benefit of the microwave-assisted synthesis, that strongly differentiates it from the traditional methods, is the reduced reaction time as well and the homogenous heat supply. The nanoparticles were prepared by microwave synthesis using different organic reagents/water solutions of chloride salts of iron (in a ratio of $2\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$). The produced nano-powders were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The magnetic measurements proved that the powders are soft magnetic materials and are crystallized mostly in the magnetite and lesser in the maghemite lattice, exhibiting very similar shape and size, with indication of partial β -CD coating.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	III
Περίληψη.....	V
ABSTRACT.....	VI
Πρόλογος.....	Error! Bookmark not defined.
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	IX
Εισαγωγή στα νανοσωματίδια.....	9
1.1 Νανούλικά – Ιστορική αναδρομή.....	9
1.1 Πλεονεκτήματα νανοσωματιδίων.....	9
1.3 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων.....	10
Κεφάλαιο 2.....	14
Μαγνητικά Νανοσωματίδια.....	14
2.1 Εισαγωγή στον Μαγνητισμό.....	14
2.2 Χαρακτηριστικά μαγνητικών σωματιδίων.....	20
2.3 Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων.....	21
Κεφάλαιο 3 Κυκλοδεξτρίνες.....	9
Κεφάλαιο 4 Πειραματικές τεχνικές.....	Error! Bookmark not defined.
4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD).....	Error! Bookmark not defined.
4.2 Φασματοσκοπία υπερώθρου (IR).....	Error! Bookmark not defined.
4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	Error! Bookmark not defined.
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
Κεφάλαιο 5.....	18
Σύνθεση νανοσωματιδίων.....	18
5.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση MNPs.....	18
5.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου.....	18
5.3 Σύνθεση οξειδίων του σιδήρου / β – κυκλοδεξτρίνης (Iron Oxides / β- CD) με υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο.....	19
5.4 Σύνθεση οξειδίων του σιδήρου / β – κυκλοδεξτρίνης (Iron Oxides/ β- CD) με προηγμένη συγκαταβύθιση.....	22
Κεφάλαιο 6.....	23
Χαρακτηρισμός παραγόμενων νανοσωματιδίων MNPs.....	23
6.1 Περίθλαση ακτίνων – X (X- ray diffraction).....	23
6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	28
6.3 Φασματοσκοπία υπερώθρου (IR).....	34
6.4 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (VSM).....	38
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	42
Βιβλιογραφία.....	44

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη σύνθεση μαγνητίτη και την επικάλυψή του με το μόριο β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD).

Κατά την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση για τη σύνθεση των οξειδίων του σιδήρου μεταβάλλαμε τις παραμέτρους της ισχύος (P) και του χρόνου θέρμανσης ώστε να καταλήξουμε στις βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεσή τους.

Για την εισαγωγή της κυκλοδεξτρίνης στο διάλυμα χρησιμοποιήσαμε τους υπερήχους (sonication) για να επιτύχουμε καλύτερη διασπορά των μαγνητικών νανοσωματιδίων και της κυκλοδεξτρίνης στο διάλυμα, έπειτα χρησιμοποιήσαμε ξανά τη θέρμανση μέσω μικροκυμάτων ώστε να εξασφαλίσουμε την γρήγορη αντίδραση μεταξύ τους και την ομοιομορφία στη θέρμανση, η οποία βασίζεται στη σχεδόν στιγμιαία θέρμανση η οποία καλείται “in core” (1). Για να επιτύχουμε την επικάλυψη των μαγνητικών νανοσωματιδίων από την κυκλοδεξτρίνη, δοκιμάσαμε επίσης να αφήσουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για αρκετή ώρα.

Από την παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψε ανακοίνωση σε διεθνές συνέδριο και άρθρο με τίτλο: A first comparison between the microwave assisted technique and the typical solvothermal method for the preparation of Fe₃O₄/ β-cyclodextrin core –shell magnetic nanoparticles.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στα νανοσωματίδια

1.1 Νανοϋλικά – Ιστορική αναδρομή

Αυξανόμενο ενδιαφέρον παρατηρείται απ' τις αρχές του αιώνα μας, για υλικά με δομικές μονάδες στη νανοκλίμακα. Τα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει την προσοχή της επιστημονικής, και όχι μόνο κοινότητας λόγω των φυσικών, ηλεκτρονικών, και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. (2) Οι μοναδικές ιδιότητες των νανοϋλικών σχετίζονται τις περισσότερες φορές με επιφανειακά φαινόμενα, λόγω του υψηλού ποσοστού ατόμων στην επιφάνειά τους.

Οι τομείς στους οποίους βρίσκουν εφαρμογές τα νανοδομημένα υλικά είναι μεταξύ άλλων, ο τομέας της ηλεκτρονικής, των βιοϊατρικών συσκευών, των ενεργειακών εφαρμογών, των στρατιωτικών χρήσεων και της διαχείρισης αποβλήτων. Κάποια παραδείγματα εφαρμογών είναι ο καθαρισμός λυμάτων και αέριων ρύπων η στοχευμένη οδήγηση των φαρμάκων στο σώμα για την πιο αποτελεσματική θεραπεία ασθενειών κ.τ.λ. (3), (4)

Η νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει νέα, χαμηλότερου κόστους, και αποδοτικότερα υλικά για μια σειρά υπαρχόντων διατάξεων καθώς επίσης τον σχεδιασμό και την κατασκευή νέων προϊόντων.

1.1 Πλεονεκτήματα νανοσωματιδίων

Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες των νανοϋλικών είναι τα νανοσωματίδια. Ως νανοσωματίδια ορίζονται τα στερεά διαστάσεων στη νανοκλίμακα με διαστάσεις από 1nm έως 100 nm. Είναι συνήθως σφαιρικά σωματίδια με διάμετρο κάτω από 20 nm. Σε αυτές τις διαστάσεις, ένα μεγάλο μέρος των ατόμων ενός σωματιδίου είναι κοντά στην επιφάνεια, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων μοναδικών ιδιοτήτων που δεν συναντώνται από το ίδιο υλικό στην συμπαγή μορφή του (bulk).

Το κύριο πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα υλικά στη νανοκλίμακα είναι ο μεγάλος αριθμός των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνειά τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μεγάλη ενεργή επιφάνεια που εξασφαλίζει και επιτρέπει κάθε είδους αλληλεπίδραση (φυσική, βιολογική ή χημική). Επίσης, τα νανοσωματίδια πλεονεκτούν για την ικανότητά τους να μεταβάλλουν τις ιδιότητές τους (μαγνητικές, οπτικές, ηλεκτρικές, μηχανικές) σε σχέση με την συμπαγή μορφή τους, χωρίς αλλαγή στη χημική τους σύσταση (5).

1.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων

Στη νανοτεχνολογία, κάθε μέθοδος που ακολουθείται για τη σύνθεση οποιουδήποτε νανούλικού, συγκαταλέγεται σε δύο κατηγορίες. Στη μία κατηγορία, συμπεριλαμβάνεται κάθε μέθοδος που χρησιμοποιούνται με υλικά μακροσκοπικού μεγέθους και με κατάλληλες διεργασίες στοχεύουν στη μείωση του μεγέθους τους έως τη νανοκλίμακα. Στη δεύτερη, η διαδικασία είναι η αντίστροφη, καθώς η «πρώτη ύλη» είναι ατομικού ή μοριακού μεγέθους και με συγκεκριμένες διεργασίες, συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα συστήματα (Εικόνα 1.1) (6).

Οι δύο διαφορετικές κατηγορίες παρασκευής νανοσωματιδίων είναι οι εξής:

1.) Top down

2.) Bottom up

Η **top down** προσέγγιση βασίζεται σε φυσικές διαδικασίες κατασκευής μικροδομών (τεμαχισμός, θραύση, κραματοποίηση) και προσαρμογή του υλικού στην νανοκλίμακα. Οι διαδικασίες αυτές λαμβάνουν χώρα σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας ή σε κενό. Αμέσως μετά το τέλος των διαδικασιών αυτών, οι δομές που κατασκευάζονται είναι ακόμη ενεργές. Αυτό έχει ως πιθανό αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Συνεπώς, για την ολοκλήρωση της διαδικασίας αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον ή με τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγή του, η νανοδομή επικαλύπτεται με ενεργό αέριο.

Τα μειονεκτήματα της top down διαδικασίας είναι τα εξής:

- Δεν επιτυγχάνονται πάντα οι μικρές διαστάσεις που είναι αναγκαίες για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων νανοσωματιδίων

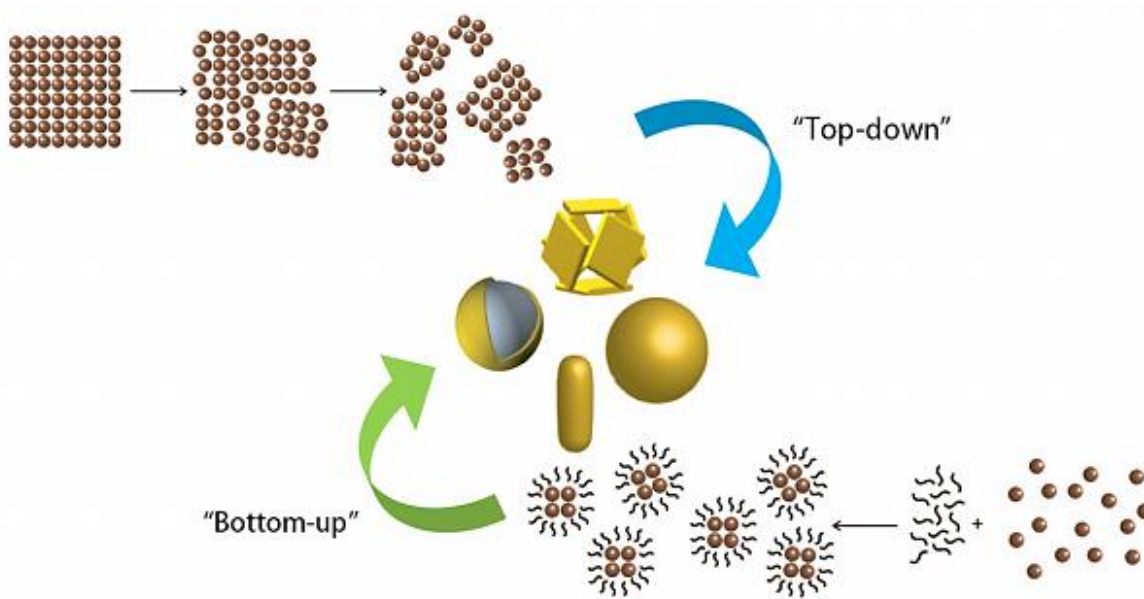
- Δεν προσφέρει έλεγχο στην ομοιογένεια των προϊόντων
- Τα παραγόμενα νανοϋλικά δεν εμφανίζουν υψηλή κρυσταλλικότητα
- Το κόστος των συσκευών παρασκευής

Βασικό τους πλεονέκτημα είναι η παραγωγή μεγάλης ποσότητας νανοϋλικών μέσα από σχετικά απλές διαδικασίες. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν, η λιθογραφία (lithography), η ιοντική λείανση (Ion milling) κ.α.

Η **bottom up**, είναι η κατηγορία σύνθεσης νανοσωματιδίων, η οποία στηρίζεται κυρίως στα φαινόμενα οργάνωσης των δομικών μονάδων (άτομα, μόρια) σε νανοσωματίδια και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται στην νανοκλίμακα. Η bottom up προσέγγιση, βασίζεται στην οργάνωση των ατόμων/μορίων σε νανοσωματίδια, η οποία πραγματοποιείται μέσω των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των δομικών μονάδων (van der Waals, ηλεκτροστατικές, ενδομοριακές και διαμοριακές (7)).

Βασικό πλεονέκτημα της κατηγορίας αυτής, είναι ο έλεγχος των διαστάσεων του προϊόντος μέσα από κατάλληλη τροποποίηση των πειραματικών συνθηκών. Αυτό επιτυγχάνεται, είτε με την εξάντληση ενός εκ των αντιδρώντων στοιχείων ή την εισαγωγή ενός χημικού στοιχείου το οποίο θα σταματήσει την περαιτέρω ανάπτυξη του σχηματιζόμενου υλικού, είτε με το φυσικό περιορισμό του όγκου ενός νανοσωματιδίου, με τη χρήση σχηματικών περιγραμμάτων. Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα είναι, η παρασκευή διαφόρων ιδιαίτερων νανοδομών που δεν μπορούν να επιτευχθούν από τις top down προσεγγίσεις. Επίσης, η υψηλή ομοιογένεια και η καλή κρυσταλλικότητα των προϊόντων, καθώς και το γεγονός ότι οι περισσότερες μέθοδοι αυτής της προσέγγισης είναι χαμηλού κόστους, απλές και φιλικές προς το περιβάλλον προτιμώνται από τις top down.

Μειονέκτημα αποτελεί η μικρή απόδοση, που αποτρέπει την χρήση των bottom up τεχνικών στην βιομηχανία. Ορισμένες από τις διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοϋλικών είναι η επεξεργασία της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing), η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition, CVD), η ατομική ή μοριακή συμπύκνωση, κ.α. (8).



Εικόνα 1.1 Οι δύο διαφορετικές προσεγγίσεις στη σύνθεση νανοϋλικών

1.4 Εφαρμογές νανοσωματιδίων

Μοναδικές είναι οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια, όπως μαγνητικές, ηλεκτρικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται σε καινοτόμες διατάξεις συσκευών υψηλής τεχνολογίας. Λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους των νανοσωματιδίων με τα βιολογικά μόρια, μπορούν να βρουν εφαρμογή ως υψηλής ακρίβειας χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες και τη σήμανση βιομορίων (9).

Τα νανοσωματίδια ορισμένων υλικών χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά μέσα αντιδράσεων για περιβαλλοντικούς σκοπούς όπως για καθαρισμό αποβλήτων και νερού. Για τη βελτίωση της κατάλυσης στις εφαρμογές αυτές, επιδιώκεται η αξιοποίηση επιμέρους ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα των οπτικών ιδιοτήτων ή για υποβοήθηση άλλων σταδίων της διαδικασίας, μέσω του μαγνητικού διαχωρισμού (10).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογή και στην ιατρική ως διαγνωστικά εργαλεία όπως είναι οι βιοαισθητήρες που είναι συσκευές ανάλυσης, οι οποίες μετατρέπουν μία βιολογική αντίδραση σε

ανιχνεύσιμο σήμα (11). Άλλη πολύ σημαντική εφαρμογή των νανοσωματιδίων είναι η μαγνητική υπερθερμία η οποία θεωρείται ως συμπληρωματική θεραπεία της χημειοθεραπείας, της ραδιοθεραπείας και της χειρουργικής στην αντιμετώπιση του καρκίνου (12).

Κεφάλαιο 2

Μαγνητικά Νανοδομικά Σωματίδια

2.1 Εισαγωγή στον Μαγνητισμό

Μαγνητικό πεδίο, ονομάζεται ο χώρος μέσα στο οποίο εμφανίζονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Το πόσο ισχυρό ή όχι είναι το πεδίο περιγράφεται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου (H) ενώ η πηγή του, είναι το κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο. Ο κανόνας αυτός ισχύει και στην περίπτωση των μόνιμων μαγνητών, στην περίπτωση αυτή αντιλαμβανόμαστε τα ηλεκτρόνια των ατόμων ως μικροσκοπικά ρεύματα που παράγονται από την περιφορά τους γύρω από τους πυρήνες, καθώς και από την περιστροφή γύρω απ' τον άξονά τους. Αυτοί οι βρόχοι ρεύματος θεωρούνταν υπεύθυνοι για τις μαγνητικές ιδιότητες των σωμάτων. Οι μαγνητικές ιδιότητες, όμως, σε πολλά σώματα οφείλονται κυρίως στην περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονά τους. Αυτοί οι βρόχοι ρεύματος ισοδυναμούν με μαγνητικά δίπολα, δηλαδή στοιχειώδεις μαγνήτες, που παράγουν μαγνητικές ροπές (m). Αν αθροιστούν στο εσωτερικό ενός υλικού, εξηγούν την ύπαρξη ή μη της μαγνήτισης του (M).

Η **μαγνήτιση (M)** ισούται με τον αριθμό των μαγνητικών ροπών ανά μονάδα όγκου υλικού. Στην περίπτωση που οι μαγνητικές ροπές του υλικού έχουν αντίθετη διεύθυνση αλληλοεξουδετερώνονται, ενώ η μαγνήτιση θα είναι μηδενική και θα εμφανίζεται το υλικό μακροσκοπικά ως μη μαγνητισμένο. Όταν εφαρμοστεί στα υλικά εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μπορούν να παρουσιάσουν μαγνήτιση. Ανάλογα με την απόκρισή τους στο μαγνητικό πεδίο που τους εφαρμόστηκε, κατατάσσονται σε διαμαγνητικά, παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά. Το φυσικό μέγεθος που περιγράφει τη μαγνητική συμπεριφορά τους, ονομάζεται **σχετική διαπερατότητα μ_r** και δίνεται απ' τη σχέση:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

όπου μ είναι η μαγνητική διαπερατότητα σ' ένα υλικό και μ_0 είναι η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα, ισοδυναμεί με το λόγο της μαγνήτισης που εμφανίζεται στο υλικό προς το εξωτερικό πεδίο και είναι αδιάστατη ποσότητα, δηλαδή (13):

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

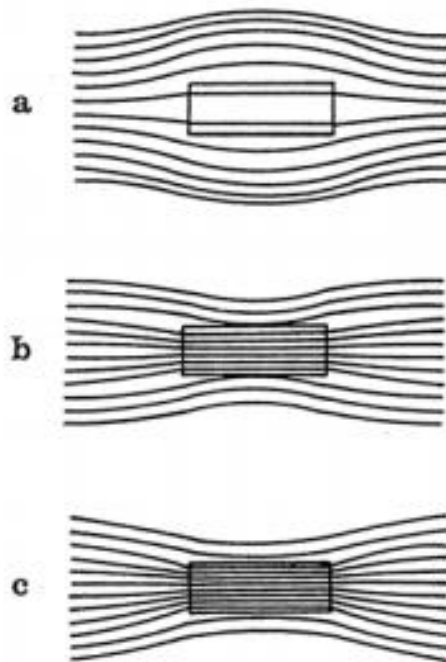
Ο διαμαγνητισμός είναι μια πολύ ασθενής μορφή μαγνητισμού, η οποία δεν είναι μόνιμη και διαρκεί μόνο όσο εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Στα διαμαγνητικά υλικά, όταν τους ασκηθεί μαγνητικό πεδίο απωθούνται ασθενώς από αυτό, αναπτύσσοντας μικρή μαγνήτιση αντίθετης διεύθυνσης με το εξωτερικό πεδίο και αρνητική τιμή επιδεκτικότητας (14). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται (επάγεται) από την αλλαγή της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων λόγω του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τα ηλεκτρόνια παράγουν μαγνητικό πεδίο αντίθετης φοράς με το εξωτερικό, αντιδρώντας στη μεταβολή που υφίστανται, οπότε το υλικό απωθεί ελαφρώς το πεδίο από το εσωτερικό του. Ο διαμαγνητισμός βρίσκεται σε όλα τα υλικά, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο όταν οι άλλοι δύο τύποι μαγνητισμού είναι απόντες. Αν η έλξη είναι ασθενής, πρόκειται για παραμαγνητισμό, ενώ αν είναι πολύ ισχυρότερη οφείλεται στον σιδηρομαγνητισμό,

Στα παραμαγνητικά υλικά, υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, άρα προϋπάρχουν μαγνητικές ροπές, αλλά σε τυχαίες διευθύνσεις, λόγω της θερμικής διαταραχής, που τελικά καθιστούν το υλικό χωρίς μαγνήτιση. Όταν όμως έρθουν σε επαφή με μαγνητικό πεδίο, οι ροπές προσανατολίζονται προς αυτό και αποκτά το υλικό μαγνήτιση μικρής όμως τιμής και άρα θετική μαγνητική επιδεκτικότητα. Με την αύξηση, της θερμοκρασίας οι μαγνητικές ροπές διαταράσσονται θερμικά όλο και περισσότερο μέχρι μία τιμή, τη θερμοκρασία Curie (T_c). Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, οι διευθύνσεις των ροπών είναι τυχαίες και η μαγνήτιση μηδενίζεται.

Σιδηρομαγνητικά υλικά, είναι τα υλικά, τα άτομα των οποίων εμφανίζουν ισχυρές μαγνητικές ροπές χωρίς παρουσία πεδίου, λόγω σπιν του ηλεκτρονίου, μη εξουδετερωμένες στροφορμές του σπιν του ηλεκτρονίου ως συνέπεια της

ηλεκτρονικής δομής. Αυτές οι ροπές συνδυάζονται και σχηματίζουν μαγνητικές περιοχές με ομόρροπα spin. Τα όρια αυτών των περιοχών ονομάζονται τοιχώματα Bloch, όπου πραγματοποιείται η μεταβολή στη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών (15), (16).

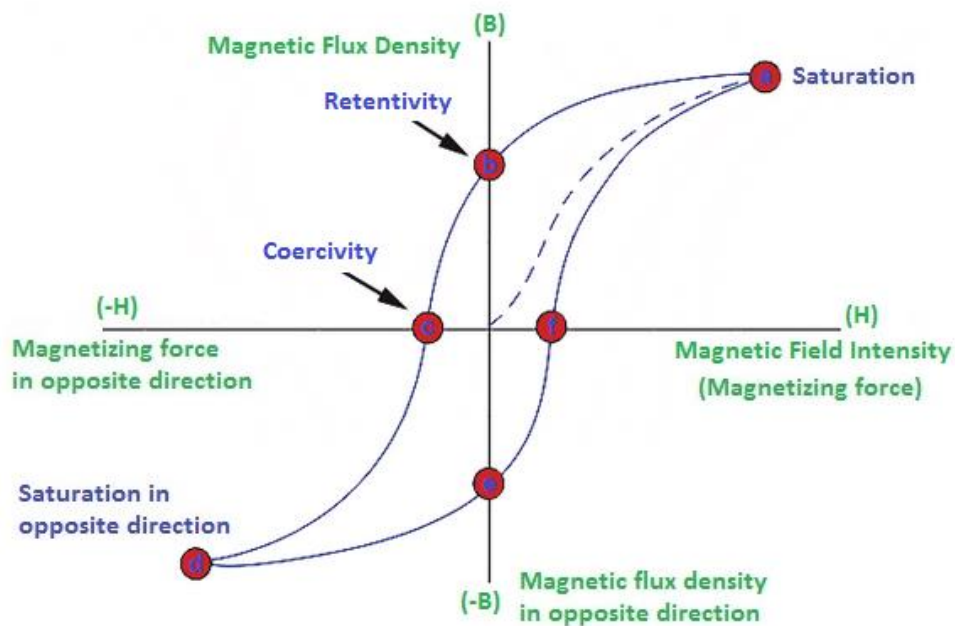
Όπως φαίνεται, στην Εικόνα 2.1.1 στον διαμαγνητισμό, η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου που αντιτίθεται στο εξωτερικό. Στον παραμαγνητισμό, η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου με μικρή ένταση στη φορά του εξωτερικού. Ορισμένα υλικά με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αποκτούν μεγάλη μαγνήτιση μέρος της οποίας διατηρούν και μετά την απομάκρυνση του πεδίου (Fe, Co, Ni, Gd) αυτά είναι τα σιδηρομαγνητικά υλικά (17).



Σχήμα 2.1 Δυναμικές γραμμές μαγνητικής επαγωγής a. σε διαμαγνητικό , b. σε παραμαγνητικό και c. σε σιδηρομαγνητικό

Καμπύλη του βρόχου υστέρησης, είναι το διάγραμμα της μαγνητικής επαγωγής (B) του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (H). Από την καμπύλη του βρόχου υστέρησης, μπορούμε να συλλέξουμε πληροφορίες για τις εφαρμογές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συγκεκριμένο υλικό.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, η καμπύλη ξεκινάει απ' την αρχή των αξόνων, όσο το μαγνητικό πεδίο (H) αυξάνεται στη θετική κατεύθυνση, η μαγνήτιση (M) αυξάνεται και ακολουθεί τη διακεκομμένη πορεία προς τη μαγνήτιση κόρου στο σημείο a . Στη συνέχεια το πεδίο μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί, η μαγνήτιση τότε βρίσκεται στο σημείο b , είναι μη μηδενική και ονομάζεται παραμένουσα μαγνήτιση. Όταν αρχίζει να εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο με αντίστροφη πολικότητα, η καμπύλη μετακινείται στο σημείο c . Το πεδίο στο σημείο c ονομάζεται συνεκτικό πεδίο (coercive field) και είναι το πεδίο που πρέπει να εφαρμοστεί στο υλικό για να μηδενίσει τη μαγνήτιση του και αμέσως μετά να αναστρέψει την πολικότητά της. Όταν το πεδίο μειωθεί περαιτέρω η μαγνήτιση αυξάνεται μέχρι το σημείο του αρνητικού κόρου, στο σημείο d (18). Η αντίστροφη διαδρομή ακολουθείται όταν το πεδίο αρχίζει να αυξάνεται από το αρνητικό πεδίο κορεσμού προς το θετικό πεδίο κορεσμού (καμπύλη (d-e-f-a)). Η καμπύλη παρουσιάζει περιττή συμμετρία, $(H,M) = -(-H,-M)$.

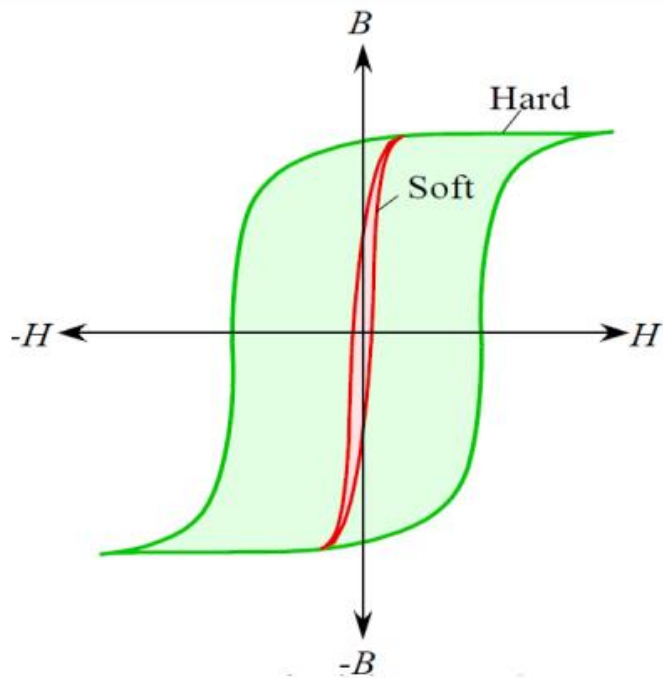


Σχήμα 2.2 Βρόχος υστέρησης μαγνητικών υλικών

Η μείωση των διαστάσεων των νανοσωματιδίων, παρουσιάζει ενδιαφέροντα πλεονεκτήματα όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα για διαγνωστικές και θεραπευτικές τεχνικές σε σχέση με τη συμπαγή μορφή τους (19).

Με βάση το συνεκτικό πεδίο τα σιδηρομαγνητικά υλικά χωρίζονται σε μαλακά και σκληρά (20). Υλικά από σίδηρο ή χάλυβα με μεγάλη σκληρότητα εμφανίζουν υψηλό συνεκτικό πεδίο και σχετικά χαμηλή σχετική μαγνητική διαπερατότητα μ , δηλαδή είναι σκληρά μαγνητικά υλικά. Αντίθετα τα μαλακά υλικά εμφανίζουν μικρό συνεκτικό πεδίο και σχετικά μεγάλη σχετική μαγνητική διαπερατότητα μ (17) (21).

Comment [V1]: Οι αναφορές σε αγκύλες [20]



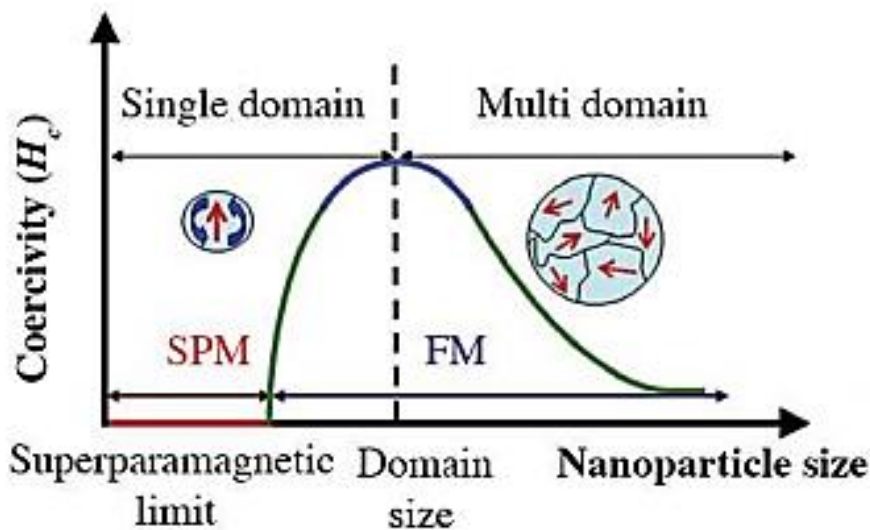
Σχήμα 1.1.3 Καμπύλη υστέρησης για μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά.

Τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια έχουν μεγάλη μαγνητική ροπή και συμπεριφέρονται ως μεγάλου μεγέθους παραμαγνητικά άτομα με αμελητέες τιμές παραμένουσας μαγνήτισης και συνεκτικού πεδίου και με γρήγορη απόκριση σε εφαρμοζόμενα πεδία (22). Στα μεγαλύτερα μαγνητικά υλικά υπάρχουν μαγνητικές περιοχές στο εσωτερικό τους, οι οποίες εμφανίζουν ομοιόμορφη μαγνήτιση και διαχωρίζονται μεταξύ τους από τοιχώματα (5). Η διαδικασία του σχηματισμού των τοιχωμάτων αυτών, οφείλεται στην ισορροπία μεταξύ της μαγνητοστατικής ενέργειας που αυξάνει αναλογικά με τον όγκο του υλικού, και της ενέργειας του κάθε μαγνητικού τοιχώματος που αυξάνει αναλογικά με την διεπιφάνεια μεταξύ των τοιχωμάτων (23).

Όπως φαίνεται στην Σχήμα 2.1.2, καθώς το μέγεθος μειώνεται, υπάρχει μία κρίσιμη τιμή του όγκου κάτω από τον οποίο απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να δημιουργηθεί ένα ακόμη τοίχωμα και να περάσει το νανοσωματίδιο σε κατάσταση μιας περιοχής. Η κρίσιμη διάμετρος του νανοσωματιδίου βρίσκεται στην περιοχή των μερικών δεκάδων νανομέτρων και εξαρτάται απ' το κάθε υλικό. Επίσης επηρεάζεται από τη συμβολή διάφορων όρων ανισοτροπίας. Στην περίπτωση μη

αλληλοεπιδρώντων και σφαιρικών νανοσωματιδίων, αν A είναι η σταθερά ανταλλαγής του υλικού, K_{eff} είναι η σταθερά ανισοτροπίας, M η μαγνήτιση κορεσμού και μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού, η κρίσιμη διάμετρος δίνεται απ' τη σχέση (24).

$$d_{cr} = 18 \cdot \frac{\sqrt{A \cdot K_{eff}}}{\mu_0 \cdot M^2}$$



Σχήμα 2.1.2 Η σχέση του συνεκτικού πεδίου με το μέγεθος του νανοσωματιδίου (25)

2.2 Χαρακτηριστικά μαγνητικών σωματιδίων

Μαγνητικά νανοσωματίδια, εξ ορισμού, είναι αυτά που αποτελούνται εξ ολοκλήρου από μαγνητικά στοιχεία (Fe, Co, Ni) ή περιέχουν κάποιες ποσότητες σε καθαρή μορφή ή σε μορφή ενώσεων με άλλα στοιχεία, και κυρίως οξειδιά τους. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς βρίσκουν εφαρμογές σε τομείς της βιομηχανικής κατάλυσης, της μαγνητικής εγγραφής, της μαγνητικής τομογραφίας και στον καθαρισμό υδάτων. Ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθούν τα μαγνητικά νανοσωματίδια, χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες μέθοδοι για την παρασκευή τους.

Ανάλογα τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, χρειάζεται να έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Αν πρόκειται να εφαρμοστούν σε βιολογικές εφαρμογές, χρειάζεται να έχουν υψηλή μαγνητική ροπή και μαγνητική επιδεκτικότητα. Επίσης χρειάζεται να έχει εξασφαλισθεί η ύπαρξη υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς. Στις περισσότερες εφαρμογές η λειτουργικότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι καλύτερη όταν το μέγεθός τους βρίσκεται κάτω από μία κρίσιμη τιμή που εξαρτάται από το υλικό, αλλά συνήθως είναι τα 10 με 20nm (5).

2.3 Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων

Οι μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών νανοσωματιδίων χωρίζονται σε φυσικές και χημικές. Σε αντίθεση με τις χημικές, οι φυσικές μέθοδοι καθιστούν δύσκολο τον έλεγχο του σχήματος και του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Σε πολλές εφαρμογές όμως είναι απαραίτητος ο έλεγχος του μεγέθους, του σχήματος, της διασποράς μεγέθους των νανοσωματιδίων και η επιθυμητή κρυσταλλική δομή (25).

Έχουν χρησιμοποιηθεί και διερευνηθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων, κάποιες απ' αυτές είναι η χημική συγκαταβύθιση, η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος, η θερμόλυση, η μέθοδος της πολυόλης, η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος. Οι παραπάνω μέθοδοι, πέρα απ' τα πλεονεκτήματά τους, έχουν και αρκετά μειονεκτήματα. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων.

2.3.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης (*co-precipitation method*)

Η μέθοδος της συγκαταβύθισης, ανήκει στις υδρολυτικές μεθόδους σύνθεσης είναι απλή και έχει υψηλή απόδοση στο τελικό προϊόν. Περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε κάποιο διαλύτη που συνήθως είναι νερό, παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου. Επειδή ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι πολικός, ως πρόδρομες επιλέγονται ιοντικές ενώσεις όπως τα άλατα των μετάλλων (26). Αφού σχηματισθούν οι πυρήνες των νανοσωματιδίων,

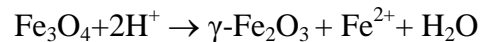
παρατηρείται ίζημα στο διάλυμα, το οποίο διαχωρίζεται απ' τα υγρά του διαλύματος.

Μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν είναι εύκολος ο έλεγχος του σχήματος, του μεγέθους και της κατανομής του μεγέθους των νανοσωματιδίων, και ότι στο τελικό προϊόν εμφανίζονται φάσεις διαφόρων οξειδίων των μετάλλων. Το σχήμα, το μέγεθος και η κατανομή του μεγέθους των μαγνητικών νανοσωματιδίων μπορούν να ελεγχθούν με αλλαγές σε παραμέτρους όπως το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση των αλάτων, τη μεταξύ τους αναλογία και τη θερμοκρασία. Η ανάπτυξη, όμως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πολύ πιθανόν να οδηγήσει σε συσσωμάτωση και καταστροφή της νανοδομής.

Η σύνθεση του μαγνητίτη μέσω της μεθόδου συγκαταβύθισης περιγράφεται απ' την ακόλουθη χημική αντίδραση:



Παρουσία οξυγόνου, επειδή ο μαγνητίτης είναι πολύ ευαίσθητος στην οξείδωση μετατρέπεται ολόκληρος ή τμήμα του σε μαγκεμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση (27):



2.3.2 Μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel)

Η μέθοδος σύνθεσης sol-gel χρησιμοποιείται για την παρασκευή νανοδομημένων και νανοςύνθετων. Στην τεχνική αυτή είναι δύο οι παρούσες φάσεις: ένα ομογενές διάλυμα και μια ελαστική, σε μορφή πηκτώματος στερεά φάση. Κατά τη διαδικασία σύνθεσης ενώ ο όγκος παραμένει σταθερός, το ομογενές διάλυμα μετατρέπεται σε πήκτωμα (gel). Τέλος ακολουθεί η ξήρανση που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του πηκτώματος. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί ομοιογένεια στη σύνθεση. Μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος των απαιτούμενων υλικών που συνήθως χρησιμοποιούνται (28).

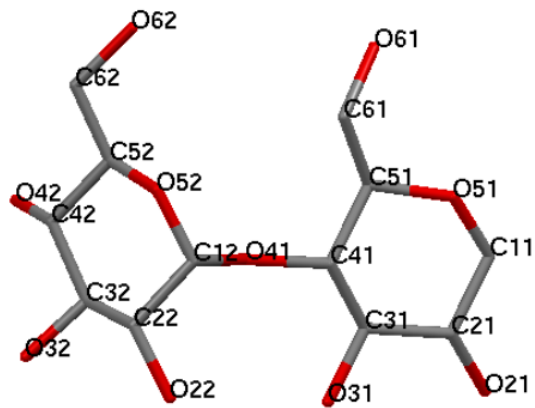
Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υποβοηθούμενης από μικροκύματα συγκαταβύθισης καθώς είναι μια απλή γρήγορη και εύκολα επαναλήψιμη μέθοδος σύνθεσης, επίσης βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η ομοιογένεια κατά τη θέρμανση.

Κεφάλαιο 3

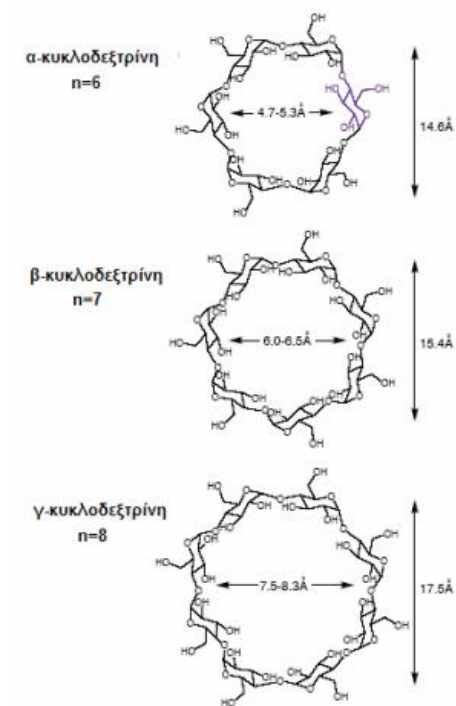
Κυκλοδεξτρίνες

Οι κυκλοδεξτρίνες (CDs) είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες, οι οποίοι περιέχουν 6, 7 ή 8 α -(1,4) μόρια γλυκοζών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1. Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων, ονομάζονται α -, β - ή γ -κυκλοδεξτρίνη αντίστοιχα των οποίων η δομή φαίνεται στην Εικόνα 3.2. Παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, ως ξενιστές, ενσωματώνουν στην κοιλότητά τους μεγάλο αριθμό ουσιών σε κατάλληλο μέγεθος. Με τον εγκλεισμό της ουσίας- ξενιστή, την «προφυλάσσει» από την εξάτμιση, την οξειδωση, τις μοριακές αντιδράσεις, το ορατό και το μη-ορατό φως. Επίσης μπορεί να συμβάλλει στην διευκόλυνση της διαλυτότητας κάποιων δυσδιάλυτων ουσιών στο νερό (29). Η πιο δημοφιλής από τις κυκλοδεξτρίνες είναι η β - κυκλοδεξτρίνη (Εικόνα 3.3) παρά το γεγονός ότι είναι λιγότερο ευδιάλυτη στο νερό σε σχέση με τις άλλες δύο, καθώς συντελούν οικονομικοί λόγοι (30), (31).

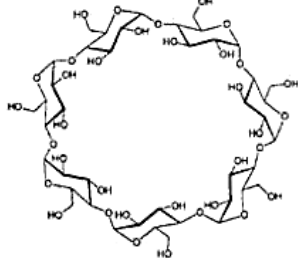
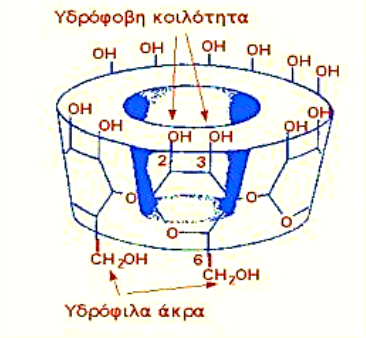
Οι κυκλοδεξτρίνες, είναι προϊόντα, παραγόμενα από ένα ανανεώσιμο φυσικό υλικό, το άμυλο, από μια σχετικά απλή ενζυματική μετατροπή. Η εγκλειση με τη δημιουργία σύμπλοκου επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις των ιδιοτήτων των εγκλεισμένων ουσιών. Αυτή η μοριακή «ενθυλάκωση» (molecular encapsulation) χρησιμοποιείται ήδη ευρέως σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα, τεχνολογίες και αναλυτικές μεθόδους. Οι κυκλοδεξτρίνες δεν εμφανίζουν καμιά τοξικότητα και μπορούν να καταναλωθούν από τους ανθρώπους ως συστατικά φαρμάκων, τροφίμων ή καλλυντικών (32).



Εικόνα 3.1 α- γλυκοζιτικός δεσμός

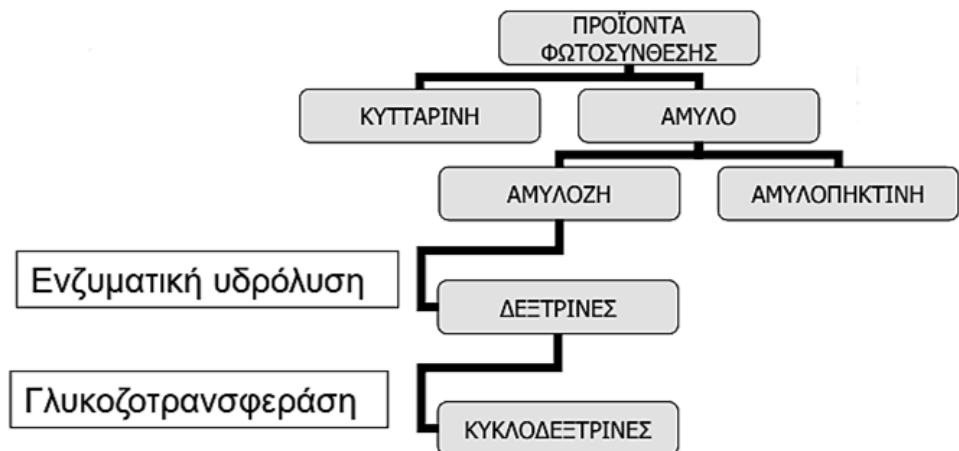


Εικόνα 3.2 Η δομή των α-,β-,γ- κυκλοδεξτρινών

β-CD	
Μοριακός τύπος	$C_{42}H_{70}O_{35}$
Συντακτικός τύπος	Οι υδρόφοβες και οι πολικές περιοχές των κυκλοδεξτρινών
<p style="text-align: center;"><i>β-cyclodextrin</i></p> 	
Μορφή	Λευκή σκόνη
Μοριακό βάρος	1134.98
Σημείο τήξης (αποσύνθεσης)	290-300°C

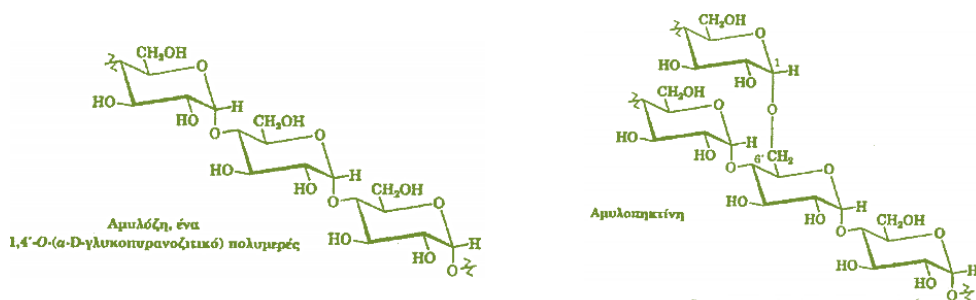
Εικόνα 3.3 Χαρακτηριστικά β -CD (www.chemspider.com)

Η παραγωγή των κυκλοδεξτρινών περιγράφεται στο Εικόνα 3.4. Κατά τη φωτοσύνθεση παράγονται δυο κύρια προϊόντα. Αποδόμηση του αμύλου δίνει τις δεξτρίνες, που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες τροφίμων, υφασμάτων και χάρτου. Οι δεξτρίνες αποδομούνται με κατάλληλο ένζυμο και υφίσταται ενδομοριακά κυκλοποίηση. Ελεύθερες CDs απομονώνονται με συμπλοκοποίηση με τολουένιο. Οι βιομηχανικά παραγόμενες κυκλοδεξτρίνες είναι 99% φυσικές.



Εικόνα 3.4 Η διαδικασία παραγωγής κυκλοδεξτρινών

Οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να συντεθούν από την ενζυματική διάσπαση του αμύλου. Το άμυλο, είναι ένα πολυμερές της γλυκόζης, στο οποίο οι μονοσακχαρικές μονάδες συνδέονται με 1,4-α-γλυκοζιτικούς δεσμούς, παρόμοιους με εκείνους της μαλτόζης. Το άμυλο διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα: την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη, των οποίων η χημική δομή φαίνεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5 Χημική δομή αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης

Η γλυκοζο-τρανσφεράση από το *Bacillus No. 38-2* έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα υψηλώς κατάλληλο ένζυμο για τη βιομηχανική παραγωγή της β-κυκλοδεξτρίνης. Το ένζυμο αυτό είναι ενεργό ακόμη και στους 80°C και σε pH 6-10 δηλαδή κάτω από συνθήκες που παρεμποδίζουν τη ζημιά από άλλους

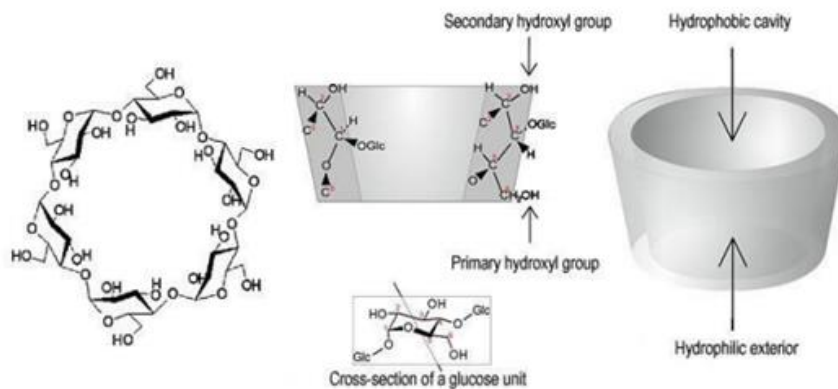
μικροοργανισμούς. Το 80% του αμύλου μετατρέπεται κυρίως σε β-CD. Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι δεν υπάρχει ανάγκη να προστεθεί μια οργανική ένωση (που συχνά είναι τοξική) για τη βελτίωση της απόδοσης σε β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD) (30).

Για την παραγωγή των κυκλοδεξτρινών, το πρώτο βήμα είναι η ρευστοποίηση (liquefaction) του αμύλου σε ανερχόμενη θερμοκρασία. Για να μειωθεί το ιξώδες (viscosity) του συμπυκνωμένου διαλύματος αμύλου, πρέπει να υδρολυθεί σε ένα βέλτιστο βαθμό. Το προ-υδρολυοποιημένο άμυλο δεν πρέπει να περιέχει γλυκόζη ή ολιγοσακχαρίτες διότι μειώνουν σημαντικά την παραγωγή των σχηματιζόμενων κυκλοδεξτρινών. Μετά την ψύξη σε μια βέλτιστη θερμοκρασία, το CGT-ase ένζυμο (γλυκοσυλο-τρανσφεράση) προστίθεται στο διάλυμα αμύλου. Η CGTάση μπορεί να συνθέσει όλους τους τύπους των φυσικών κυκλοδεξτρινών, επομένως το προϊόν της ενζυμικής μετατροπής είναι ένα μείγμα α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνης σε αναλογία που εξαρτάται από το ένζυμο που χρησιμοποιείται – κάθε CG Τάση έχει τη δική της χαρακτηριστική αναλογία. Ο διαχωρισμός των τριών βασικών φυσικών κυκλοδεξτρινών στηρίζεται στη διαφορετική υδατοδιαλυτότητα των μορίων τους. Συγκεκριμένα, η β-κυκλοδεξτρίνη έχει πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα (18,5 g/L) και μπορεί να ανακτηθεί εύκολα με κρυστάλλωση, ενώ οι περισσότερο διαλυτές α-CD (145 g/L) και γ-CD (232 g/L) διαχωρίζονται με τη βοήθεια χρωματογραφικών τεχνικών.

Κατά τη διάρκεια της ενζυμικής μετατροπής μπορεί να προστεθεί ένας “παράγοντας συμπλοκοποίησης” ώστε να σχηματιστεί σύμπλοκο με την κυκλοδεξτρίνη, το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται.

Ο σχηματισμός του συμπλόκου κατευθύνει την μετατροπή του αμύλου προς τη κατεύθυνση της σύνθεσης της επιθυμητής κυκλοδεξτρίνης, αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα της κυκλοδεξτρίνης αυτής στο τελικό μείγμα. Τέλος, η κυκλοδεξτρίνη ανακτάται με φυγοκέντριση και διαχωρίζεται από τον «παράγοντα συμπλοκοποίησης». Οι κυριότεροι παράγοντες που χρησιμοποιούνται είναι το τολουένιο, η ακετόνη και η 1-δεκανόλη. Η προσθήκη τολουενίου κατευθύνει τη μετατροπή προς το σχηματισμό β-CD, η προσθήκη 1-δεκανόλης προς α-CD και η κυκλοεξαδεκανόλη προς γ-CD (33).

Το σχήμα τους δεν είναι κυλινδρικό αλλά μοιάζει με κώλουρο κώνο (Εικόνα 3.6), λόγω της έλλειψης ελεύθερης περιστροφής των δεσμών που συνδέουν τις μονάδες γλυκοπυρανόζης. Κάθε μονάδα γλυκοπυρανόζης έχει 3 υδροξυλομάδες. Δύο από αυτές είναι δευτερεύουσες και εντοπίζονται στους άνθρακες 2 και 3 και μία είναι πρωτεύουσα στον άνθρακα στην θέση C-6. Οι υδροξυλομάδες αυτές καθιστούν υδρόφιλη την εξωτερική επιφάνεια των κυκλοδεξτρινών και είναι υπεύθυνες για την μεγάλη διαλυτότητά τους στο νερό.



Σχήμα3.6 Το χαρακτηριστικό σχήμα των κυκλοδεξτρινών όπου φαίνεται η υδρόφιλη και η υδρόφοβη κοιλότητα, οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς υδροξυλομάδες.

Οι πρωτοταγείς υδροξυλομάδες εντοπίζονται στο πιο στενό άκρο του κώνου, ενώ οι δευτερεύουσες στο ευρύτερο άκρο (32). Το εσωτερικό των κυκλοδεξτρινών είναι υδρόφοβο, λόγω της παρουσίας των αιθερικών οξυγόνων στο O-4 και των υδρογόνων που είναι προσαρτημένα στους άνθρακες C-3 και C-5, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κοιλότητα για τον εγκλωβισμό υδρόφοβων μορίων. Ο σχηματισμός ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλια που βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά τους μειώνει τις αλληλεπιδράσεις των υδροξυλίων με τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα την μειωμένη διαλυτότητα της β-κυκλοδεξτρίνης σε υδατικά μέσα (34).

Μία πολύ βασική ιδιότητα των κυκλοδεξτρινών είναι η ικανότητά τους να εγκλωβίζουν στην υδρόφοβη κοιλότητά τους είτε ολόκληρα μόρια υδρόφοβων, βιοδραστικών ενώσεων, είτε υδρόφοβα τμήματα των ενώσεων αυτών σε υδατικά

διαλύματα. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται ονομάζονται “σύμπλοκα έγκλεισης” καθώς σε αυτά δεν σχηματίζονται πραγματικοί χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων (35). Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στην απομάκρυνση μορίων νερού από την υδρόφοβη κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, στις δυνάμεις van der Waals, σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, στους δεσμούς υδρογόνου και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (36).

Η δράση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο μόριο της βιοδραστικής ουσίας και την επιφάνεια της υδρόφοβης κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης επηρεάζεται από το εγκλωβιζόμενο μόριο, την κυκλοδεξτρίνη και το διαλύτη. Σε αρκετές περιπτώσεις, περισσότερες από μία δυνάμεις συμμετέχουν στη συμπλοκοποίηση (37).

Για την παρασκευή των συμπλόκων κυκλοδεξτρινών με βιοδραστικές ενώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως η λυοφιλοποίηση (freeze drying), η συγκαταβύθιση (coprecipitation), η λειοτριβήση (paste method), η ξήρανση εκνεφωμένου διαλύματος (spray drying).

Για το σχηματισμό του συμπλόκου, απαραίτητη είναι η παρουσία νερού, αφενός γιατί προκαλεί την υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη και της υδρόφοβης εσωτερικής κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και αφετέρου γιατί αποτελεί μέσο διάλυσης για το εγκλωβιζόμενο μόριο και την κυκλοδεξτρίνη (38). Επίσης, το νερό είναι απαραίτητο για να διατηρηθεί η ακεραιότητα του συμπλόκου καθώς μπορεί να δημιουργήσει ένα δεσμό μεταξύ των υδροξυλομάδων και των γειτονικών μορίων κυκλοδεξτρίνης που συντελεί στον εγκλωβισμό της βιοδραστικής ένωσης στο σύμπλοκο. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για την παρασκευή των συμπλόκων έγκλεισης πρέπει να στηρίζεται στη βιοδραστική ένωση που θέλουμε να δεσμευθεί στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης (39).

Η σύνθεσή των χημικά τροποποιημένων κυκλοδεξτρινών, βασίζεται στην αντίδραση χημικών μορίων με τις υδροξυλομάδες τους. Οι συνήθεις αντιδράσεις κατά την παραγωγή, είναι εστεροποιήσεις και αιθεροποιήσεις, οδηγώντας σε κυκλοδεξτρίνες με σημαντικά διαφοροποιημένες ιδιότητες. Η παραγωγή τροποποιημένων κυκλοδεξτρινών στοχεύει στην αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των κυκλοδεξτρινών και των συμπλόκων τους, αφού οι φυσικές κυκλοδεξτρίνες έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Επίσης, στοχεύει στη μεγαλύτερη σταθερότητα

των σύμπλοκων ουσιών π.χ. των φαρμακευτικών ουσιών με τις κυκλοδεξτρίνες, αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη ισχυρότερων δυνάμεων, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας αποικοδόμησης του φαρμάκου (40).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4

Σύνθεση νανοσωματιδίων

Η ενέργεια μικροκυμάτων χρησιμοποιείται ως εναλλακτική πηγή υψηλής θερμοκρασίας για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Μέχρι τη δεκαετία του 1990, ήταν γνωστές μόνο οι θερμικές επιδράσεις που προκαλούνται από τη θέρμανση με μικροκύματα. Έπειτα, άρχισαν να εμφανίζονται αναφορές σχετικά με άλλες επιδράσεις, που ονομάζονται φαινόμενα μικροκυμάτων, όπως η αλλαγή στη δομή του υλικού, με ό,τι συνεπάγεται αυτό.

Οι συνθετικές πορείες που ακολουθούνται χρειάζεται να επιτρέπουν τον έλεγχο στη μορφολογία, την υψηλή κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων και οι αντιδράσεις τους να είναι γρήγορες (41). Είναι γνωστό ότι η απόδοση των μαγνητικών νανοδιατάξεων εξαρτάται κατά πολύ από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, την κατανομή τους και την ομοιόμορφη μορφολογία τους (42) (43).

4.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των MNPs

Η σύνθεση των οξειδίων του σιδήρου και έπειτα η επικάλυψή τους με κυκλοδεξτρίνη, έγινε χρησιμοποιώντας χλωριούχα άλατα του σιδήρου: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (s) (M=198,81 g/mol, Merck), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s) ($\approx 97\%$ RT, Fluka Chemica), διάλυμα αμμωνίας NH_4OH (30-33%, Sigma Aldrich) και β -κυκλοδεξτρίνης (β -CD) (s) (1134.98 g/mol, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich), N,N-Dimethylformamide (DMF) ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), Hexamethylene diisocyanate (HMDI) ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), απιονισμένο νερό, Acetone ($\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich), Ethanol ($\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich).

4.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe_3O_4

Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση, έχει μεγάλη σημασία στο σχηματισμό των νανοσωματιδίων. Είναι γρήγορη, απλή και μπορεί να βελτιώσει τις αστοχίες που προκαλούνται στο τελικό προϊόν μέσω της χημικής συγκαταβύθισης. Κατά την πειραματική διαδικασία ελέγχθηκε η επίδραση του χρόνου ακτινοβολίας μικροκυμάτων και της ισχύος στις μαγνητικές ιδιότητες και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων.

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων ακολουθήθηκε ως εξής: Αρχικά, 0.86 gr $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και 2.36 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ προστίθενται σε 40 mL απιονισμένο νερό, το διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για τη διάλυση των χλωριούχων αλάτων του σιδήρου στο νερό, έπειτα για να γίνει ανέβει η τιμή του pH στο 9 (ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η σύνθεση του μαγνητίτη), 8 ml αμμωνία (NH_4OH) εισέρχονται στο διάλυμα, το οποίο γίνεται αμέσως σκούρο μαύρο. Στη συνέχεια, το παραγόμενο προϊόν θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων (Rohnson, $P_{\max}=800\text{Watt}$, $f=2450\text{MHz}$) για 1,5 min σε ισχύ 160 Watt.

Έπειτα απ' την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση πραγματοποιείται διαχωρισμός του ιζήματος (νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου) με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου όπου σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, ήταν ορατές οι καλές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού καθώς ο διαχωρισμός ήταν άμεσος μέσω ενός μαγνήτη νεοδυμίου. Τέλος, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ουσιών του διαλύματος που δεν αντέδρασαν, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των παραγόμενων μαγνητικών νανοσωματιδίων με αιθανόλη και απιονισμένο νερό. Το παραγόμενο προϊόν, τοποθετήθηκε στο φούρνο (Thermawatt) στους 70°C υπό συνθήκες κενού για 24 ώρες, προκειμένου να γίνει ξήρανση χωρίς να οξειδωθεί (44). Το παραγόμενο προϊόν ήταν σκούρο μαύρο και είχε καλές μαγνητικές ιδιότητες.

4.3 Σύνθεση των MNPs (Fe_3O_4 / β -CD) με υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο

Η ικανότητα της κυκλοδεξτρίνης να απομονώνει το υδρόφοβο τμήμα της, την καθιστά ενδιαφέρουσα για πολλές εφαρμογές όπως τη στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, τον καθαρισμό λυμάτων. Για την ομοιογενή επικάλυψη των

νανοσωματιδίων μαγνητίτη (MNPs), ακολουθήθηκε συνθετική πορεία όπου χρησιμοποιήθηκαν ξανά τα μικροκύματα προκειμένου να γίνει γρήγορη αντίδραση μεταξύ των Iron Oxides και της β-CD.

Προκειμένου να εισαχθούν ισοκυανικές ενώσεις, στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων, εισήχθησαν 0,4gr από τα παραγόμενα MNPs σε 30 ml DMF και χρησιμοποιήθηκαν οι υπέρηχοι (Hierscher UP200 Ht ,200 W, 26 kHz), προκειμένου να γίνει καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο διάλυμα. Παρασκευάστηκε ένα δεύτερο διάλυμα που περιέχει 17,6 ml HMDI και 5 ml DMF, έμεινε υπό ανάδευση για αρκετή ώρα και έπειτα προστέθηκε στάγδην στο πρώτο διάλυμα. Στη συνέχεια, έγινε προσθήκη του διαλύματος στο φούρνο για διάφορες τιμές ισχύος (W) και χρονικές διάρκειες (sec). Ακολούθως, το ίζημα διαχωρίστηκε απ' τα υγρά του διαλύματος. Για την απομάκρυνση του HMDI που δεν αντέδρασε, πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσθήκη DMF. Με σκοπό να γίνει καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, το διάλυμα τοποθετήθηκε στους υπερήχους για 3 λεπτά κι έπειτα διαχωρίστηκε το στερεό απ' το υγρό με τη βοήθεια μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές του χρόνου και της ισχύος για τα μικροκύματα και η θερμοκρασία που απέκτησε το υλικό σε κάθε περίπτωση. Επίσης υπολογίστηκε η ενέργεια που προσφέρθηκε στο διάλυμα μέσω της ακτινοβολίας μικροκυμάτων [$E (J) = P (Watt) \cdot t (sec)]$.

Πίνακας 4.1 : Πειραματικές συνθήκες πρώτου μέρους σύνθεσης Iron Oxides/ β- CD με χρήση μικροκυμάτων

α/α	Χρόνος (sec)	Ισχύς (Watt)	Θερμοκρασία (°C)	Ενέργεια (Joule)
1	90	160	45	14.400
2	240	160	91	38.400
3	60	320	63	19.200
4	180	480	91	86.400
5	120	640	92	76.800
6	90	800	92	72.000

Για την επικάλυψη της κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνεια του μαγνητίτη, το προϊόν απ' την προηγούμενη συνθετική πορεία αναμείχθηκε με 15ml DMF. Σε άλλο ογκομετρικό δοχείο αναμείχθηκαν 2 gr β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD) σε 15ml DMF, ισχυρά το δεύτερο διάλυμα μέχρι να γίνει διαυγές, να διαλυθεί η

κυκλοδεξτρίνη στο DMF. Έπειτα, έγινε προσθήκη στάγδην στο πρώτο διάλυμα το οποίο βρισκόταν υπό ανάδευση, στο φούρνο μικροκυμάτων για διαφορετικούς χρόνους και διαφορετική ισχύ. Οι διαφορετικές παράμετροι που ελέγχθηκαν σ' αυτό το μέρος της σύνδεσης (Step 2) παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 συνδυαστικά με την προηγούμενη διαδικασία που ακολουθήθηκε (Step 1). Επίσης παρουσιάζονται η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε και η ενέργεια που προσφέρθηκε στο δείγμα. Ο συνδυασμός των παραμέτρων (χρόνος και ισχύς) προέκυψε με κριτήριο την επιτυχή σύνδεση της κυκλοδεξτρίνης και του μαγνητίτη χωρίς όμως να καεί η οργανική φάση από την υψηλή ενέργεια που προσδίδεται στο διάλυμα για μεγάλες τιμές ισχύος. Στις υψηλότερες τιμές ισχύος παρατηρήθηκαν βίαιες αντιδράσεις, κοχλασμοί στο διάλυμα και απότομη εξάτμιση της υγρής φάσης – ακόμα και σε σκεπασμένα δοχεία – ακόμα και για τους χαμηλούς χρόνους έκθεσης στη μικροκυματική ενέργεια που παρουσιάζονται, όπως στην περίπτωση του δείγματος 6 απ' τον πίνακα 4.1. Στη συνέχεια, για τον διαχωρισμό του ιζήματος απ' τα υγρά του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε μαγνήτης νεοδυμίου. Για την απομάκρυνση ουσιών που δεν αντέδρασαν κατά τη σύνθεση προστέθηκε DMF και εισήχθη στους υπερήχους για 3 λεπτά, έπειτα έγινε διαχωρισμός ξανά με τη βοήθεια του μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Τέλος, τα παραγόμενα Iron Oxides/ β -CD εισήχθησαν στο φούρνο υπό συνθήκες κενού για 24 ώρες. Το τελικό προϊόν είναι μαύρου χρώματος με καλές μαγνητικές ιδιότητες.

Πίνακας 4.2 Πειραματικές συνθήκες δεύτερου μέρους σύνθεσης Iron Oxides/ β - CD

a/a	Χρόνος (Step 1) (sec)	Χρόνος (Step 2) (sec)	Ισχύς (Watt)	Θερμοκρασία (°C)	Ενέργεια (Joule)
1	90	1	160	52/45	14.400/9.600
2	240	6	160	88/88	57.600
3	60	1,0	320	65	19.200
4	180	3,0	480	91	86.400
5	120	2,0	640	90	76.800
6	90	1,5	800	92	72.000

4.4 Σύνθεση MNPs (Iron Oxides/ β -CD) με προηγμένη συγκαταβύθιση

Εναλλακτικά, για την επικάλυψη των Iron Oxides απ' την β -κυκλοδεξτρίνη, η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε είναι αυτή της προηγμένης συγκαταβύθισης όπου τέθηκε το διάλυμα υπό ανάδευση για αρκετή ώρα, ώστε να γίνει η εισαγωγή των κατιόντων μαγνητίτη στην κοιλότητα κυκλοδεξτρίνης (45).

Με σκοπό να εισαχθούν ισοκυανικές ενώσεις, στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων, εισήχθησαν 0,4gr από τα παραγόμενα MNPs σε 30ml DMF και προκειμένου να γίνει καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο διάλυμα, χρησιμοποιήθηκαν οι υπέρηχοι. Σε ένα δεύτερο ογκομετρικό δοχείο, παρασκευάστηκε διάλυμα 17,6ml HMDI και 5ml DMF, η εισαγωγή του οποίου έγινε στάγδην στο πρώτο. Στη συνέχεια, το τελικό διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για διαφορετικούς χρόνους (1 ώρα/2 ώρες/3 ώρες) σε 800rpm, έπειτα πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του ιζήματος απ' τα υγρά του διαλύματος. Για την απομάκρυνση του HMDI που δεν αντέδρασε, πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσθήκη DMF. Με σκοπό να γίνει καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, τοποθετήθηκε στους υπερήχους για 3 λεπτά κι έπειτα διαχωρίστηκε το στερεό απ' το υγρό με τη βοήθεια μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές.

Για την επικάλυψη της κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνεια των Iron Oxides, το υλικό απ' την προηγούμενη συνθετική πορεία αναμείχθηκε με 15 ml DMF. Σε άλλο ογκομετρικό δοχείο αναμείχθηκαν 2 gr β - κυκλοδεξτρίνη (β - CD) σε 15 ml DMF, ισχυρά με το δεύτερο διάλυμα μέχρι να γίνει διαυγές, να διαλυθεί η κυκλοδεξτρίνη στο DMF. Έπειτα, εισήχθη στάγδην στο πρώτο διάλυμα το οποίο βρισκόταν υπό ανάδευση. Το τελικό διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για διαφορετικούς χρόνους (1 ώρα / 2 ώρες / 3 ώρες) στους 70 °C. Στη συνέχεια, για το διαχωρισμό του ιζήματος απ' τα υγρά του διαλύματος, χρησιμοποιήθηκε μαγνήτης νεοδυμίου. Για την απομάκρυνση ουσιών που δεν αντέδρασαν κατά τη σύνθεση, προστέθηκε DMF και εισήχθη στους υπερήχους για 3 λεπτά, έπειτα έγινε διαχωρισμός ξανά με τη βοήθεια του μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Τέλος, τα παραγόμενα MNPs/ β -CD εισήχθησαν στο φούρνο υπό συνθήκες κενού για 24 ώρες. Το τελικό προϊόν έχει μαύρο χρώμα και καλές μαγνητικές ιδιότητες.

Κεφάλαιο 5

Χαρακτηρισμός παραγόμενων νανοσωματιδίων

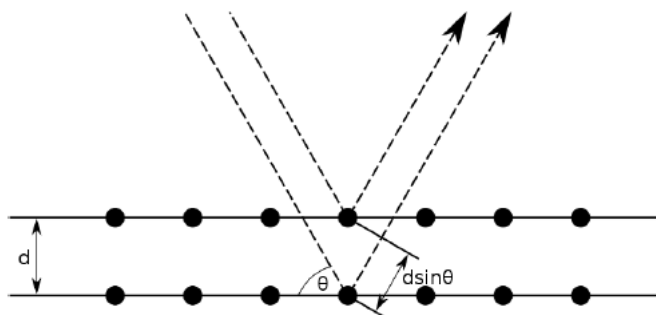
Οι παραγόμενες νανοσκόνες χαρακτηρίστηκαν ως προς τη κρυσταλλικότητα και το είδος τους (μαγνεμίτης, μαγνητίτης) με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η μορφολογία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση (SEM). Με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) παρατηρήθηκε αν έχει πραγματοποιηθεί επικάλυψη της κυκλοδεξτρίνης στα νανοσωματίδια μαγνητίτη. Τέλος, έγινε χαρακτηρισμός μέσω μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος (VSM), για τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων (υπερπαραμαγνητικά κ.τ.λ.) (46).

6.1 Περίθλαση ακτίνων – X (X- ray diffraction)

Όταν μία δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει σε μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ατόμων, δηλαδή σε έναν κρύσταλλο, τότε το κάθε άτομο σκεδάζει την ακτινοβολία. Τα σκεδαζόμενα κύματα διαδίδονται σφαιρικά προς όλες τις κατευθύνσεις στο χώρο και συμβάλλουν μεταξύ της. Λόγω της περιοδικότητας της δομής, σε συγκεκριμένες διευθύνσεις οι διαφορές φάσεως μεταξύ των σκεδαζόμενων είναι μηδέν και άρα αυτές συμβάλλουν εποικοδομητικά και δημιουργούν δέσμη μέγιστης έντασης. Η συνθήκη για τη σύμφωνη σκέδαση εκφράζεται στο νόμο του Bragg:

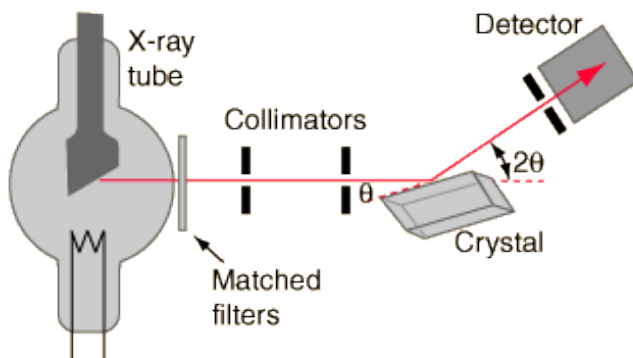
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Στην παραπάνω σχέση, d είναι η απόσταση των ενδοατομικών επιπέδων Bragg, θ είναι η γωνία σκέδασης της δέσμης των ακτίνων-X, λ είναι το μήκος κύματός τους και n , είναι η τάξη του επιπέδου Bragg. Για τις υπόλοιπες διευθύνσεις οι ακτίνες συμβάλλουν καταστρεπτικά και αλληλοαναιρούνται. Το φαινόμενο της σκέδασης της προσπίπτουσας δέσμης από περιοδικό ατομικό πλέγμα και της συμβολής των σκεδαζόμενων ακτίνων ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων-X.



Εικόνα 6.1: Σχηματική απεικόνιση περίθλασης δέσμης ακτινών-X από κρυσταλλικό πλέγμα.

Η συσκευή που εκμεταλλεύεται την παραπάνω αλληλεπίδραση ονομάζεται περιθλασίμετρο (Εικόνα 6.2) και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή του υλικού χωρίς να το καταστρέφει. Ένα φάσμα ακτινών-X είναι χαρακτηριστικό, ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος, για κάθε κρυσταλλική ουσία, αφού κάθε στοιχείο και κάθε ένωση περιθλά την ακτινοβολία διαφορετικά. Ο τρόπος καθορίζεται από την ατομική δομή και τα είδη συμμετρίας και περιοδικότητας που εμφανίζει το εκάστοτε κρυσταλλικό πλέγμα.



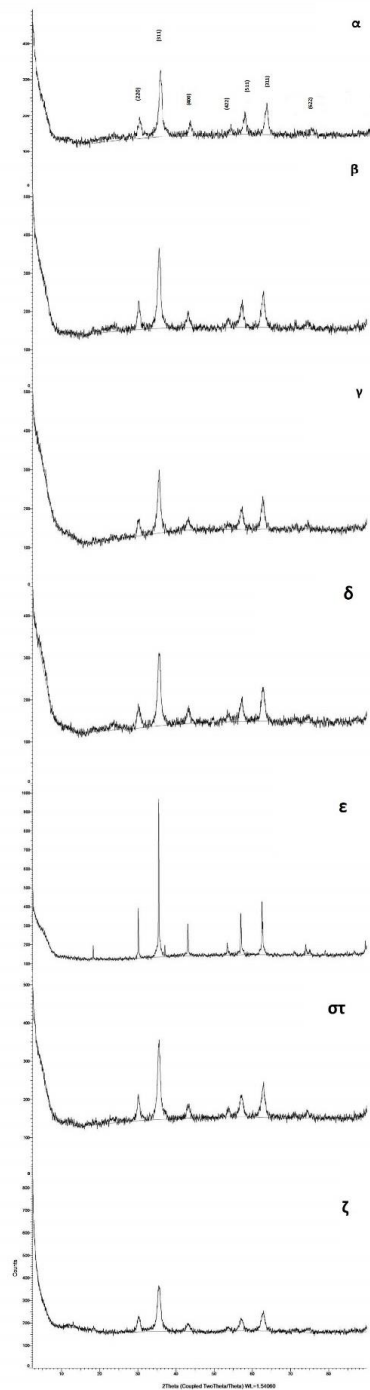
Εικόνα 6.2: Αρχή λειτουργίας πειραματικής διάταξης περιθλασίμετρου

Το δείγμα τοποθετείται σε σταθερό υποδοχέα και η ακτινοβολία -συνήθως η $K\alpha$ του χαλκού-, που παράγεται σε λυχνία ακτίνων-X, προσπίπτει πάνω υπό σταθερή γωνία. Στρεφόμενος ανιχνευτής σε κατάλληλη απόσταση μετράει την ένταση των ανακλάσεων και μεταφέρει τα δεδομένα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, που παράγει το συνολικό φάσμα της έντασης σε συνάρτηση με τη γωνία της προσπίπτουσας. Οι κορυφές που σχηματίζονται στην περίπτωση των νανοσωματιδίων αναμένονται διευρυμένες εξαιτίας του μικρού μεγέθους D το οποίο μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

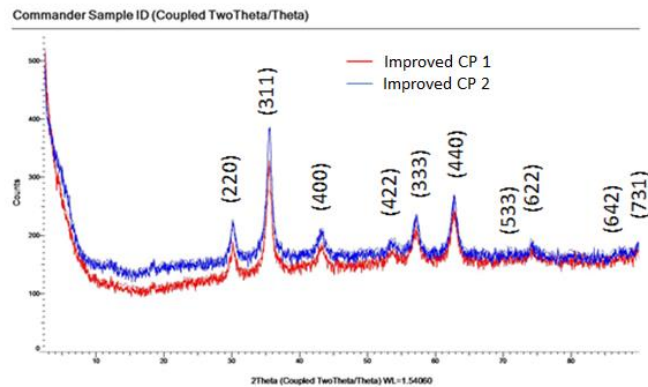
Στην παραπάνω σχέση, K είναι σταθερά που αφορά τη μορφολογία των νανοσωματιδίων και λαμβάνεται ίση με 0,9, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και είναι ίσο με 1.5406 Å (για μονοχρωματική ακτινοβολία ανόδου Cu), b ή FWHM (Full Width at Half Maximum) είναι το εύρος της κορυφής στο μισό της έντασής της.

Παρακάτω φαίνεται τα διαγράμματα των νανοσωματιδίων, τα οποία παράχθηκαν με την υποβοηθούμενη με μικροκύματα συγκαταβύθιση (Εικόνα 6.3), (Εικόνα 6.4):



Εικόνα 6.3 Διάγραμμα XRD για μικροκυματική συγκαταβύθιση **α.** 1,5 min/1,5 min, 800Watt **β.** 2 min/2 min, 640 Watt **γ.** 3min / 3min, 480Watt, **δ.** 1 min / 1min, 320Watt, **ε.** 1,5min / 1 min, 160Watt, **στ.** 4 min / 4min 160Watt, **ζ.** Fe_3O_4

Στα διαγράμματα παρατηρείται ότι οι κορυφές των νανοσωματιδίων που παρήχθησαν με την υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο συγκαταβύθισης, ταυτίζονται με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
(47)



Εικόνα 6.4 Διάγραμμα XRD για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων με προηγμένη συγκαταβύθιση, με ανάδευση 2 ώρες (Improved CP 1) και 3 ώρες (Improved CP 2)

Στο διάγραμμα XRD (Εικόνα 6.4) παρατηρούνται οι κορυφές των νανοσωματιδίων που παρήχθησαν μέσω της σύνθεσής τους με προηγμένη συγκαταβύθιση για ανάδευση του διαλύματος 2 ώρες (Improved CP 1) και 3 ώρες (Improved CP 2). Οι κορυφές ταυτίζονται με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Το μέγεθος κρυσταλλίτη υπολογίστηκε από τη σχέση Debye-Scherrer και παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες ανάλογα τη μέθοδο σύνθεσης και τις παραμέτρους που ελέγχθηκαν:

Πίνακας 6.5 Μέγεθος κρυσταλλίτη για κάθε παράμετρο που ελέγχθηκε κατά την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση.

Παράμετροι	D (nm)
1,5 min / 1,5 min (800 Watt)	40.25
2 min / 2 min (640 Watt)	40.25
3 min / 3 min (480 Watt)	45.46
1 min / 1 min (320 Watt)	40.25
1 min / 1 min (160 Watt)	35.10
4 min / 6 min (160 Watt)	13.61

Πίνακας 6.6 Μέγεθος κρυσταλλίτη για διαφορετικές ώρες ανάδευσης κατά την προηγμένη συγκαταβύθιση.

Παράμετροι	D (nm)
Ανάδευση 2h	36,11
Ανάδευση 3h	21,97

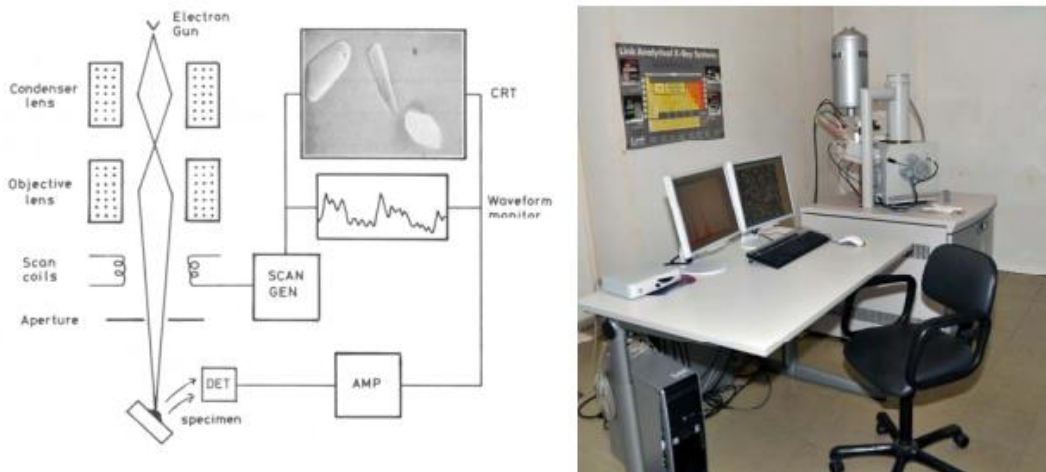
Παρατηρείται ότι μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη επιτυγχάνεται μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα μεθόδου σύνθεσης, όταν το διάλυμα θερμαίνεται υπό μικρότερη δυνατή ισχύ και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

6.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X.

Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει

ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Στην Εικόνα 6.5, φαίνεται η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM.

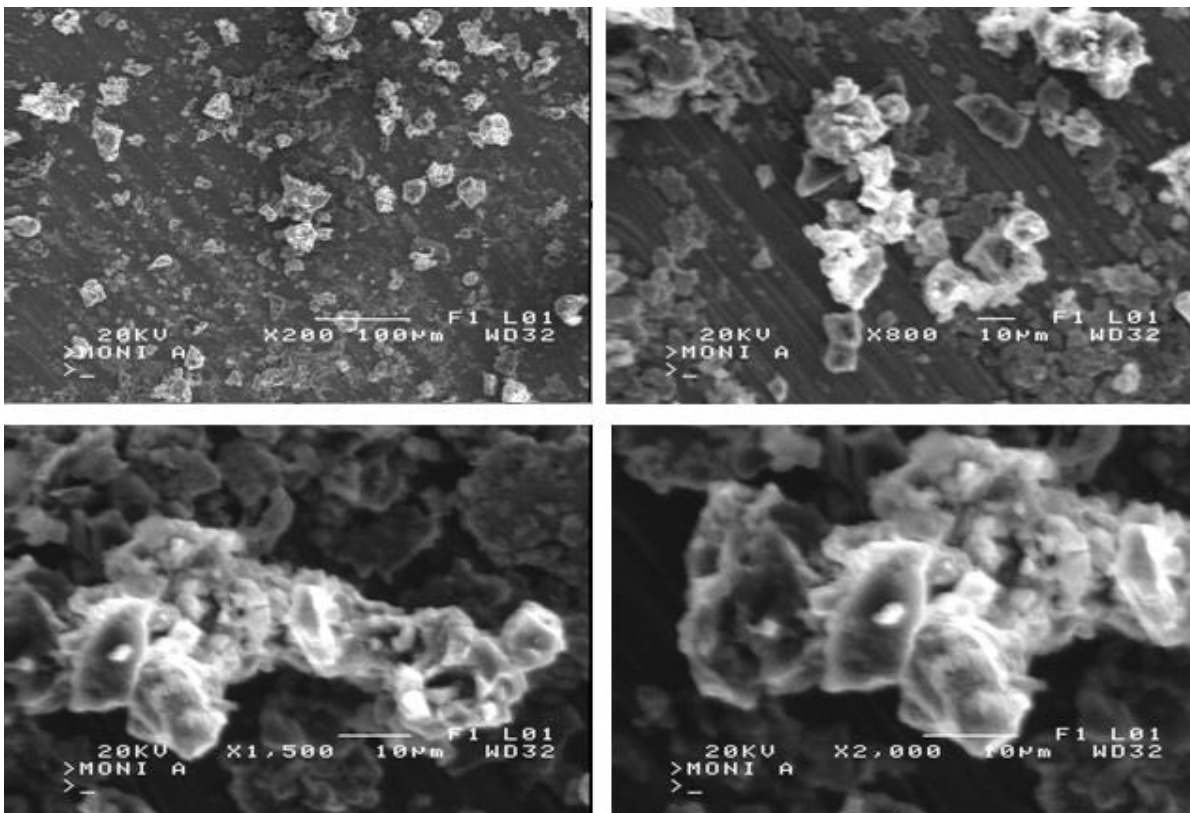


Εικόνα 6.5 Αριστερά, το σχηματικό διάγραμμα SEM και δεξιά, φωτογραφία εργαστηρίου SEM

Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες βάθους στο δείγμα), η βασική αρχή λειτουργίας του, περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με την καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους, κάποια σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° , αυτά λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons). Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες, έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και αυτά είναι που ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφώνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό και είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος (48). Παρουσιάζονται παρακάτω συγκεντρωτικά για κάθε υλικό ξεχωριστά οι εικόνες απ' το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

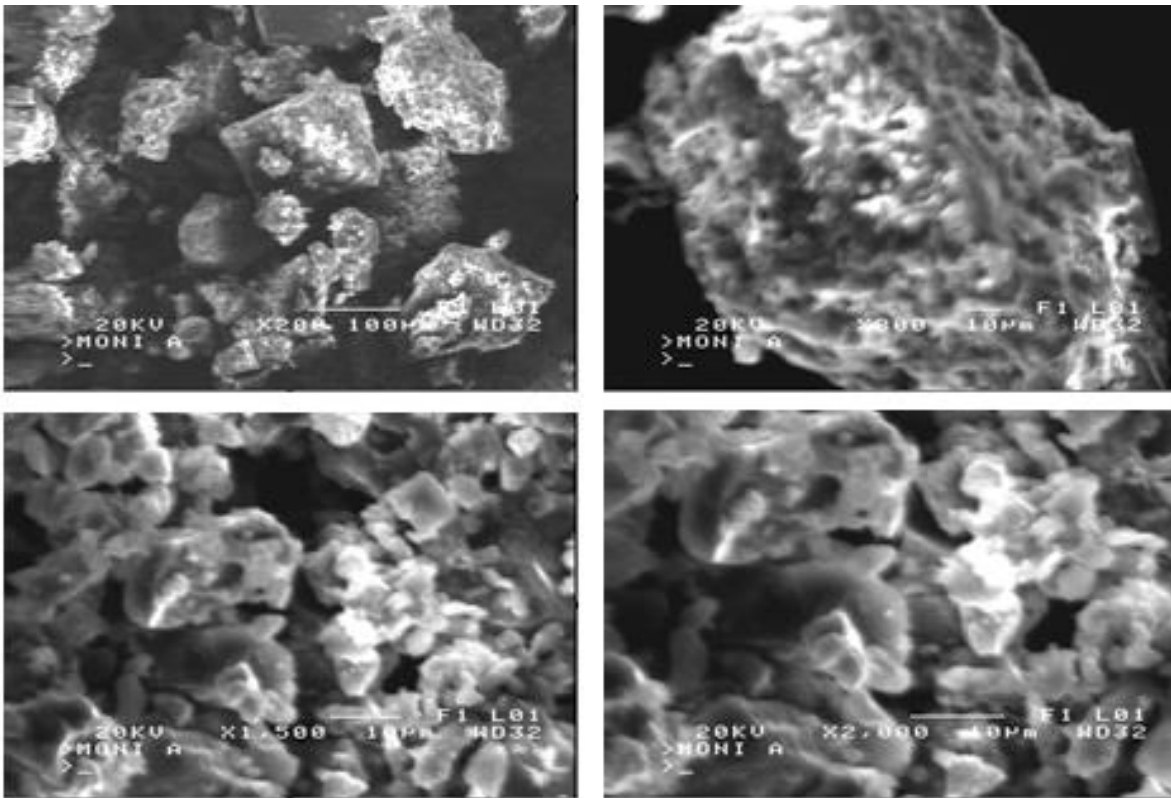
Για την υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 1.5 λεπτό στο πρώτο μέρος της μεθόδου και για 1.5 λεπτό στο δεύτερο σε ισχύ 160Watt, πάρθηκαν οι παρακάτω φωτογραφίες (Εικόνα 6.6).



Εικόνα 6.6 Φωτογραφίες SEM – Υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβόθιση (1,5 min / 1 min, 160 Watt)

Παρατηρείται σχετική ομοιομορφία στο υλικό, τα νανοσωματίδια έχουν σχηματίσει συσσωματώματα.

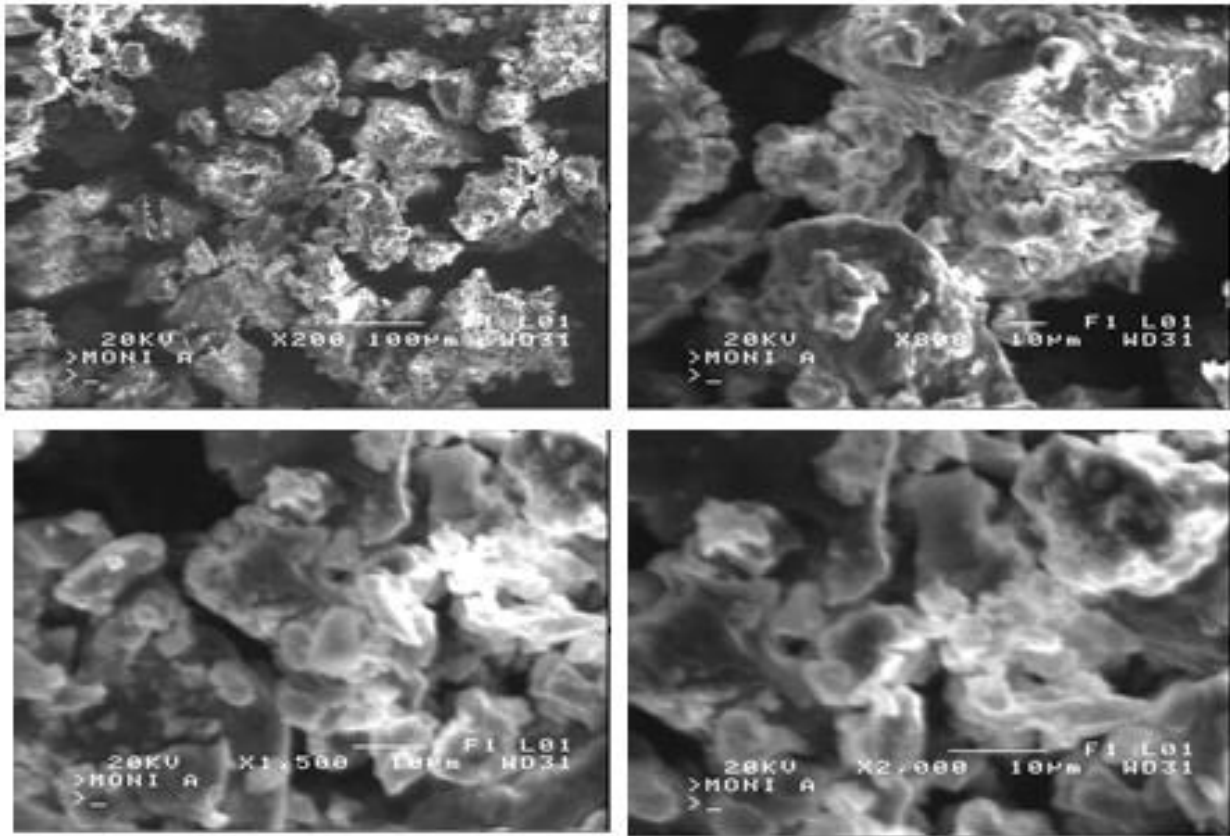
Για την υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 3 λεπτά στο πρώτο μέρος της μεθόδου και για 3 λεπτά στο δεύτερο σε ισχύ 480Watt, η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 6.7):



Εικόνα 6.7 Φωτογραφίες SEM – Υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση (3 min / 3 min, 480 Watt)

Στις εικόνες παρατηρείται ανομοιομορφία και μεγάλα συσσωματώματα, υπάρχουν μεγάλοι κόκκοι και πιο μικρότερη πάνω σ' αυτούς.

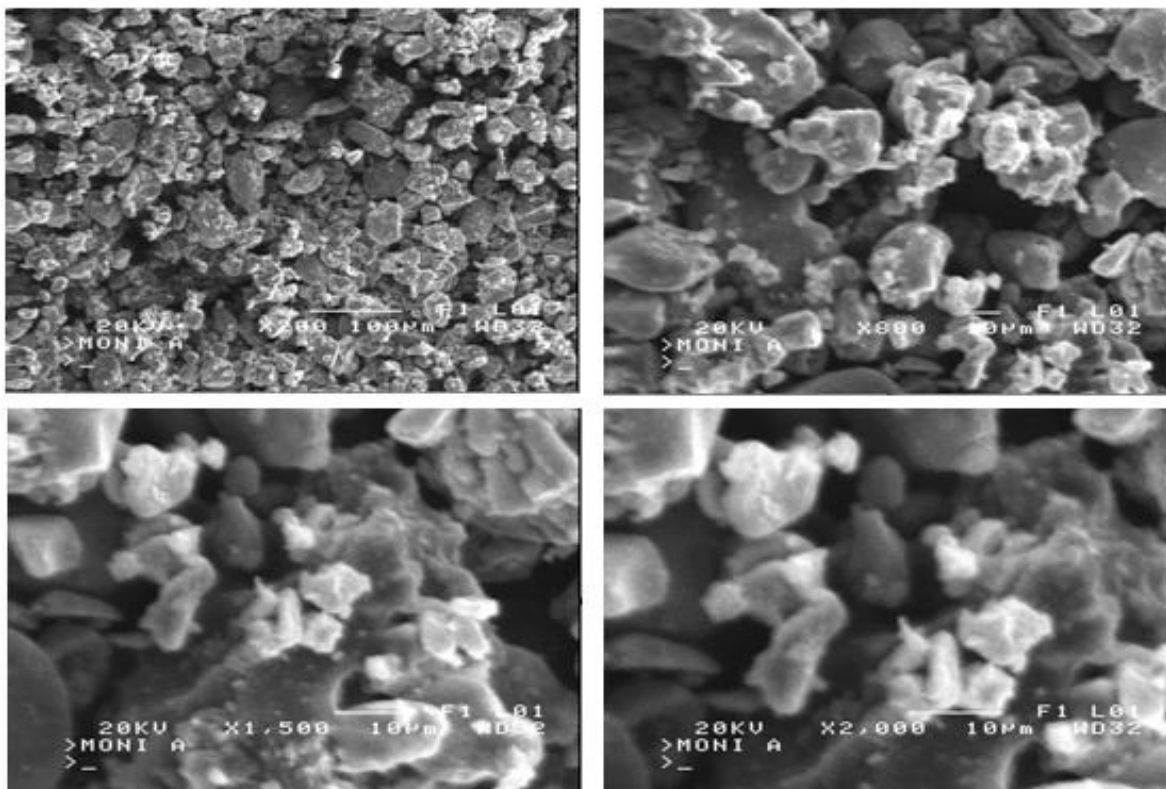
Για την υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 1.5 λεπτό στο πρώτο μέρος της μεθόδου και για 1.5 λεπτό στο δεύτερο σε ισχύ 800Watt, η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 6.8):



Εικόνα 6.8 Φωτογραφίες SEM – Υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση (1,5 min / 1,5 min, 800 Watt)

Απ' τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, φαίνεται η ακόμα εντονότερη, σε σχέση με πριν, συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων. Επίσης υπάρχει ανομοιομορφία στο υλικό.

Τέλος, για την προηγμένη συγκαταβύθιση, όπου το διάλυμα αναδεύθηκε για δύο ώρες, οι εικόνες του SEM είναι οι ακόλουθες (Σχήμα 6.9)



Εικόνα 6.9 Φωτογραφίες SEM – Προηγμένη συγκαταβύθιση (ανάδευση για 2 ώρες)

Οι εικόνες απ’ το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, δείχνουν ομοιογένεια και καλύτερη εικόνα του δείγματος σε σχέση με τις προηγούμενες. Τα σωματίδια, όμως, έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα.

Απ’ τα αποτελέσματα του SEM, παρατηρείται ότι τα νανοσωματίδια έχουν κάνει συσσωματώματα. Αυτό οφείλεται πιθανά στην εξάτμιση του νερού στο διάλυμα που έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος, να αυξάνεται η πυκνότητα των σωματιδίων στο διάλυμα, να πλησιάζουν μεταξύ τους και εν τέλει να συσσωματώνονται. Ιδιαίτερα σε υψηλή ισχύ είναι πιο έντονο το φαινόμενο καθώς οι αντιδράσεις που γίνονται είναι πιο γρήγορες και “βίαιες”.

Οι εικόνες που λαμβάνονται από το SEM δεν είναι αντιπροσωπευτικές των νανοσωματιδίων καθώς ο τρόπος με τον οποίο τα σωματίδια προσκολλώνται πάνω στο στόχο (επιφάνεια ανάγνωσης) δημιουργεί από μόνος του συσσωματώματα. Ο περισσότερο αξιόπιστος τρόπος για να απεικονίζονται σωματίδια νανομετρικών διαστάσεων είναι το TEM (Transmission Electron Microscope) στο οποίο τα νανοσωματίδια διασπείρονται σε υγρή φάση και απεικονίζονται σε πραγματικό

μέγεθος αντί να συμπιέζονται πάνω σε μια επιφάνεια ανάγνωσης – διαδικασία η οποία μοιραία δημιουργεί συσσωματώματα. Όταν δεν υπάρχει η δυνατότητα απεικόνισης σε TEM ο περισσότερο αξιόπιστος τρόπος προσδιορισμού των σωματιδίων είναι μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλινών που προκύπτει από την εξίσωση Debye-Scherrer από την επεξεργασία της απόκρισης XRD.

6.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Επανάσταση στην υπέρυθη φασματοσκοπία έφερε η ανάπτυξη των φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς που περιεγράφηκαν παραπάνω. Οι πληροφορίες που παρέχουν οι δύο τύποι οργάνων είναι ίδιες, ωστόσο το βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας έγκειται στη χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς.

Το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) παρουσιάζεται στο σχήμα της Εικόνας 6.10, όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη:

- η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας
- το συμβολόμετρο
- ο ανιχνευτής υπέρυθρου.

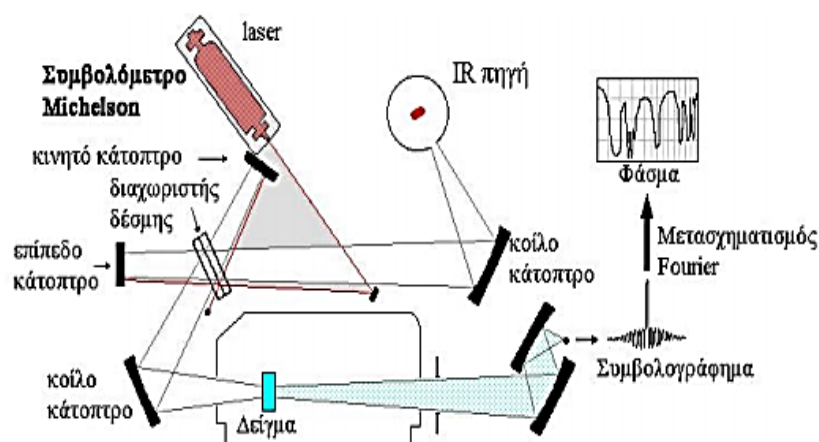
Η πηγή laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών. Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR. Στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθη περιοχή (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο (NIR) φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βολφραμίου-αλογόνου.

Το συμβολόμετρο αποτελεί την καρδιά του φασματοφωτομέτρου FTIR, του οποίου η χρήση, όπως προαναφέρθηκε, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι

της χρήσης ενός μονοχρωμάτορα στην καταγραφή του IR φάσματος. Ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβολόμετρα είναι το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο, όπως φαίνεται, αποτελείται από δύο κάτοπτρα, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror). Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter).

Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η επιλογή του υλικού για τον διαχωριστή δέσμης γίνεται με βάση την περιοχή του φάσματος που εξετάζεται. Οι διαχωριστές δέσμης που χρησιμοποιούνται στη NIR και FIR περιοχή αποτελούνται συνήθως από υποστρώματα βρωμιούχου καλίου ή ιωδιούχου καισίου επικαλυμμένων με υλικά όπως γερμάνιο ή οξείδιο του σιδήρου, ενώ η χρήση λεπτών οργανικών φιλμ (όπως πολυαιθυλενίου) συναντάται στο άπω υπέρυθρο φάσμα.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βασίζεται στην αλληλεπίδραση (απορρόφηση) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και χρησιμοποιείται συχνότατα στην οργανική χημεία. Στα μήκη κύματος του υπέρυθρου, η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ικανή να προκαλέσει δονήσεις και περιστροφές στα μόρια των οργανικών ενώσεων. Τότε συμβαίνει απορρόφηση της ενέργειας της ακτινοβολίας και άρα ελάττωση της έντασής της που μπορεί να ανιχνευτεί. Η περιοχή που γίνεται η μέτρηση είναι από τα 4000cm^{-1} έως τα 250cm^{-1} , ενώ για μικρότερες τιμές κυματάρθμου χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία Ramman.



Εικόνα 6.10 Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson

Η καταγραφή του φάσματος υπέρυθρου γίνεται με συμβολομετρικές μετρήσεις που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος. Πηγή, είναι ειδικό laser που εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες οι οποίες διαπερνούν το δείγμα. Η FTIR απεικόνιση των δειγμάτων είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό της οργανικής φάσης στα δείγματα η οποία δεν είναι ευδιάκριτη μέσω XRD.

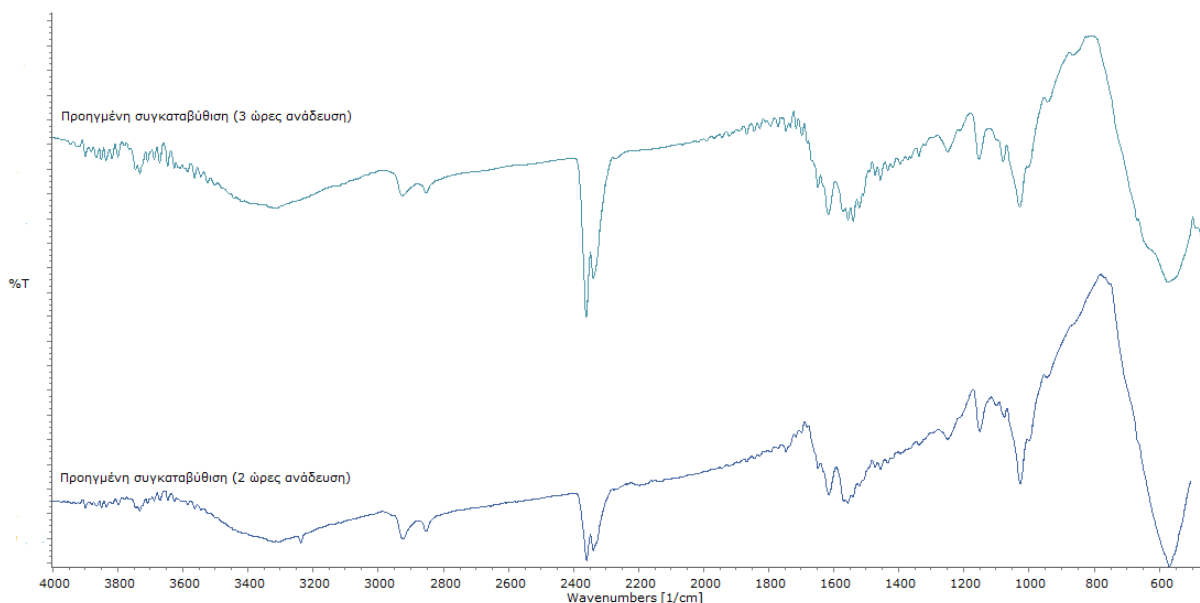
Η προετοιμασία του δείγματος περιλαμβάνει την ανάμειξη 0.01mg σκόνης νανοσωματιδίων με 1.99mg βρωμιούχου καλίου (KBr) και στη συνέχεια την πίεση του μείγματος σε πρέσα ώστε να σχηματιστεί στερεό δισκίο. Οι ακτινοβολίες αφού διαπεράσουν το δείγμα δημιουργούν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier το μίγμα μετατρέπεται στο αναμενόμενο φάσμα IR.

Η ύπαρξη της β-κυκλοδεξτρίνης στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων φαίνεται από το διάγραμμα FTIR (Εικόνες 6.11 και 6.12). Σε εύρος τιμών του κυματάριθμου $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές για το μόριο της κυκλοδεξτρίνης. Στα 586 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή λόγω των δεσμών του σιδήρου (Fe) με το πλέγμα των οξυγόνων, στα 3422 cm^{-1} η έντονη απορρόφηση που παρουσιάζεται, αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των

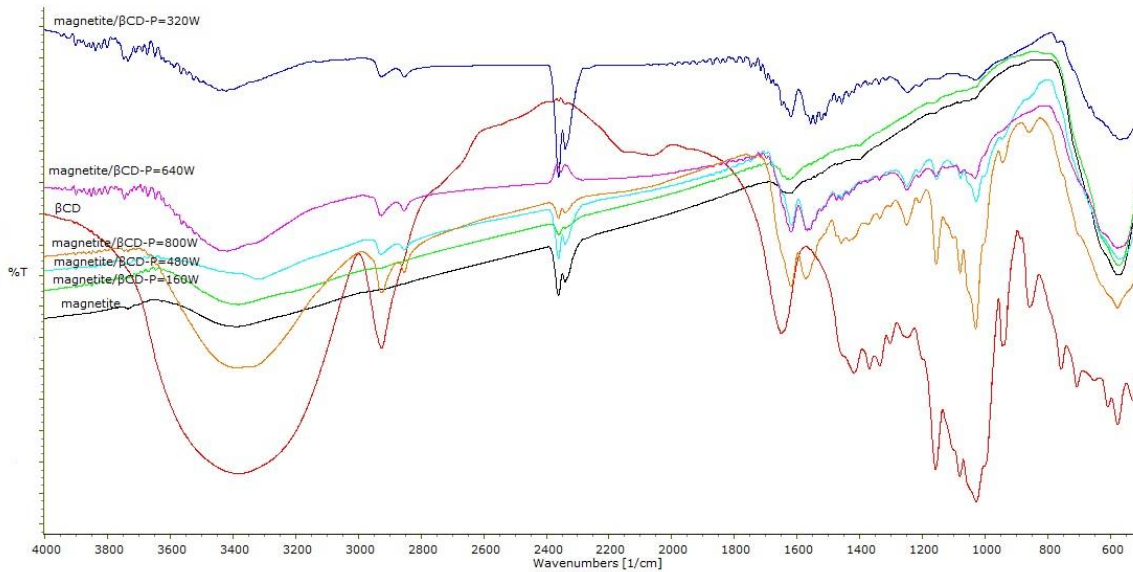
υδροξυλίων των μορίων της β-κυκλοδεξτρίνης. Οι κορυφές στα 1030 και 1153 cm^{-1} οφείλονται στην ύπαρξη δεσμών τύπου C-O-C (49), (50).

Οι μικρές μετατοπίσεις που εμφανίζονται σε κάποιες κορυφές οφείλονται στους δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ του οργανικού μορίου και της επιφάνειας του νανοσωματιδίου. Όσο μικρότερη είναι η μετατόπιση, τόσο πιο ασθενικά είναι δεμένη η κυκλοδεξτρίνη στην επιφάνεια, μέσω δεσμών υδρογόνου και διαμοριακών δυνάμεων van der Waals.

Συνεπώς, από τα διαγράμματα της φασματοσκοπίας υπέρυθρου για τα σωματίδια που παρασκευάστηκαν μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα συγκαταβύθισης, είτε μέσω της προηγμένης συγκαταβύθισης παρατηρούμε ότι έχει γίνει επικάλυψη των μαγνητικών νανοσωματιδίων (MNPs) με β - κυκλοδεξτρίνη (β - CD).



Εικόνα 6.11 Διάγραμμα FTIR μαγνητικών νανοσωματιδίων, παρασκευασμένα με προηγμένη συγκαταβύθιση.



Εικόνα 6.12 Διάγραμμα FTIR μαγνητικών νανοσωματιδίων, παρασκευασμένα με την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση

6.4 Μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος (VSM)

Το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM), στηρίζει την λειτουργία του στον νόμο του Faraday, νόμο της επαγωγής. Ο νόμος Faraday, ορίζει ότι ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο θα προκαλέσει ένα ηλεκτρικό πεδίο. Το ηλεκτρικό πεδίο αυτό, μπορεί να μετρηθεί και να μας δώσει με την σειρά του πληροφορίες για το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργήθηκε.

Η διάταξη του VSM, φαίνεται στο Εικόνα 6.13. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους πόλους ενός μαγνήτη, στο κέντρο ενός συγκεκριμένου, μη μαγνητικού, δειγματοφορέα. Ο δειγματοφορέας είναι ενωμένος με μία ράβδο η οποία συνδέεται με έναν ταλαντωτή που μετατρέπει ένα ημιτονοειδές σήμα σε ημιτονοειδή κάθετη ταλάντωση της ράβδου. Ένα εξωτερικό πεδίο μαγνητίζει το δείγμα μας προσανατολίζοντας τις περιοχές Weiss. Όσο ισχυρότερο είναι το πεδίο τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μαγνήτιση του υλικού.

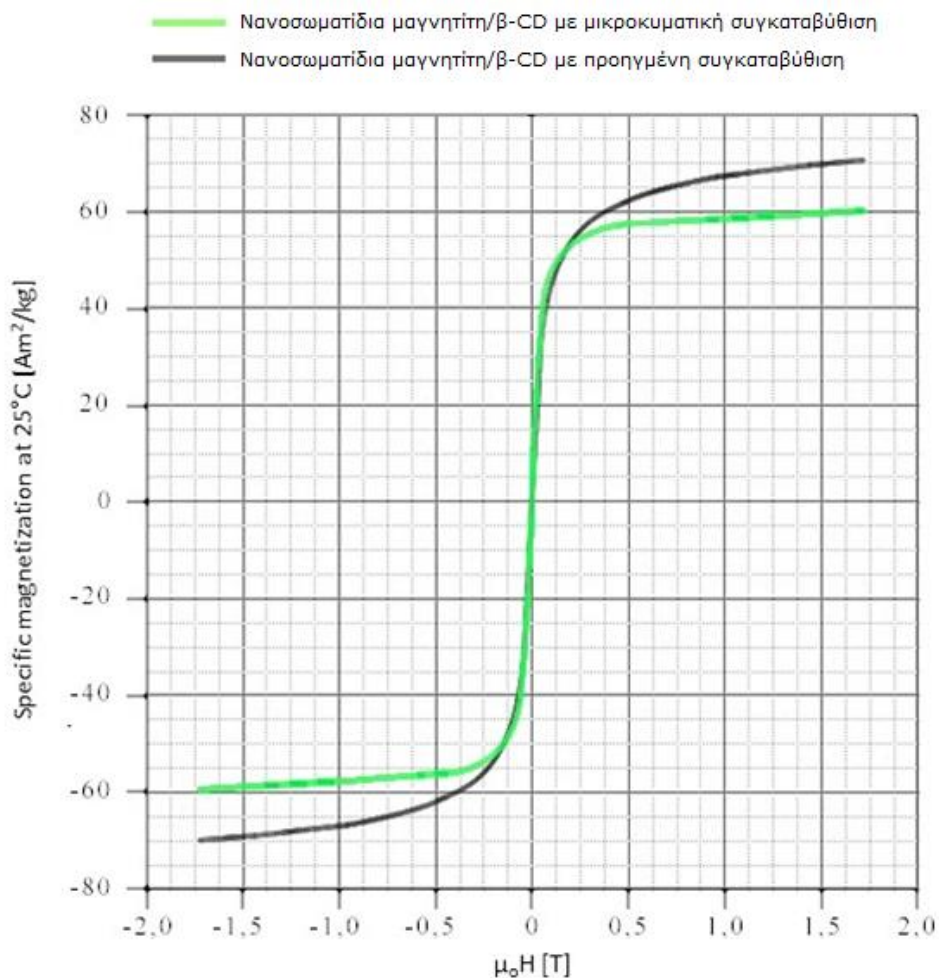


Εικόνα 6.13 Διάταξη μαγνητόμετρου δονούμενου δείγματος

Η μαγνητική διπολική ροπή του υλικού θα δημιουργήσει με την σειρά της ένα μαγνητικό πεδίο γύρω από το δείγμα, το οποίο μεταβάλλεται λόγω της ημιτονοειδούς κίνησης του δείγματος επάγοντας έτσι ΗΕΔ στα πηνία συλλογής (pick up coils). Το επαγόμενο σήμα έχει τη συχνότητα της ταλάντωσης και είναι ανάλογο της μαγνητικής ροπής, του πλάτους και της συχνότητας ταλάντωσης του δείγματος. Το σήμα αυτό ενισχύεται και αναλύεται στον υπολογιστή δίνοντας το γράφημα μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Για την αποφυγή θορύβου λόγω μεταβολής του πλάτους της ταλάντωσης έχει τοποθετηθεί ένας πυκνωτής στο σύστημα, η μια πλάκα του οποίου ταλαντώνεται συγχρόνως με το μαγνητικό δείγμα και παράγει ένα δεύτερο σήμα με την παράλληλη επεξεργασία του οποίου ελαχιστοποιούμε τα σχετικά σφάλματα του οργάνου.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα των νανοσωματιδίων μαγνητίτη παρουσιάζεται στο διάγραμμα (Εικόνα 6.14).



Εικόνα 6.14 Βρόχος υστέρησης μετρημένος με VSM για τα MNPs που παρασκευάστηκαν με τις δύο μεθόδους επικάλυψης της β-CD.

Κατά τη μέτρηση VSM, παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση είχαν την ίδια απόκριση με πολύ μικρές αποκλίσεις. Το ίδιο ισχύει για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της προηγμένης συγκαταβύθισης. Ένα συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι το δείγμα δεν παρουσιάζει χαρακτηριστικά υστέρησης, συνεπώς επιδεικνύει υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά.

Απ' το διάγραμμα (Εικόνα 6.14) παρατηρείται ότι η μαγνήτιση κόρου (Ms), για εφαρμογή ίδιου μαγνητικού πεδίου είναι $70\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ για τη μικροκυματική συγκαταβύθιση και $60\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ για προηγμένη συγκαταβύθιση. Συνεπώς, όπως

διαπιστώθηκε και από τα XRD διαγράμματα, ότι και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει αφενός ένα ποσοστό μαγκεμίτη (λόγω μοιραίας ποσοστιαίας οξείδωσης του υλικού καθώς δεν υπήρχε αδρανής ατμόσφαιρα) και αφετέρου η οργανική επικάλυψη ταπεινώνει ελαφρά τις μαγνητικές ιδιότητες. Έτσι, ο κορεσμός δεν φτάνει τιμές μεγαλύτερες των $90 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ που θα αντιστοιχούσε στον καθαρό μαγνητίτη (51).

Η μαγνητική διαπερατότητα, των MNPs που παράχθηκαν με τη μικροκυματική συγκαταβύθιση είναι καλύτερη από εκείνη των MNPs που παράχθηκαν με προηγμένη συγκαταβύθιση. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, καθώς σε μικρότερες διαστάσεις υπάρχει μία μαγνητική περιοχή (single domain) οπότε προσανατολίζονται πιο γρήγορα σε σχέση με μεγαλύτερες όπου υπάρχουν πολλές μαγνητικές περιοχές στο εσωτερικό τους (multi domain).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική, παρασκευάστηκε μαγνητίτης κι έπειτα επικαλύφθηκε με β – κυκλοδεξτρίνη. Ακολούθηθηκαν δύο μέθοδοι σύνθεσης. Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδος συγκαταβύθισης και η προηγμένη συγκαταβύθιση.

Στην πρώτη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε (microwave), παρατηρήθηκε ότι ήταν επιτυχής η επικάλυψη με τη β–κυκλοδεξτρίνη. Εντούτοις, το μέγεθος των σωματιδίων ήταν αρκετά μεγάλο όπως φάνηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), τα νανοσωματίδια συσσωματώθηκαν, φαινόμενο που είναι ορατό ιδιαίτερα σε υψηλή ισχύ. Αυτό, οφείλεται πιθανά στην εξάτμιση του νερού στο διάλυμα. με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να πλησιάζουν μεταξύ τους και εν τέλει να συσσωματώνονται.

Στη δεύτερη συνθετική πορεία, τα παραγόμενα MNPs δεν είχαν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους όσον αφορά την επικάλυψη της κυκλοδεξτρίνης και το είδος των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Η μορφολογία και το μέγεθος του υλικού ήταν καλύτερο. Υπάρχουν στο δείγμα σωματίδια της τάξης των νανομέτρων (nm) και των μικρομέτρων (μm). Οι απεικονίσεις του SEM δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες λόγω της ευκρίνειας του οργάνου και του μεγέθους των σωματιδίων που συσσωματώνονται. Για το λόγο αυτό όταν πραγματοποιείται σύνθεση νανοσωματιδίων ο πιο αξιόπιστος τρόπος απεικόνισης είναι το TEM. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει δυνατότητα TEM μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος του κρυσταλλίτη από τα γραφήματα XRD μέσω επίλυσης της εξίσωσης Debye-Scherrer.

Μέσω της υποβοηθούμενης από μικροκύματα μεθόδου, η εξάτμιση της υγρής φάσης ήταν δύσκολο να περιοριστεί, σε σχέση με την προηγμένη συγκαταβύθιση, όπου το διάλυμα ήταν καλυμμένο όσο το δυνατόν περισσότερο ώστε να μην εμποδίζεται η λειτουργία της συσκευής ανάδευσης.

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής μέσω της περίθλασης ακτινών-X (XRD), παρατηρείται ότι η κρυσταλλική δομή ταυτίζεται με δομή σπινελίου, του μαγνητίτη (Fe_3O_4) και του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Μέσω της σχέσης Debye-Scherrer, υπολογίστηκε το μέγεθος κρυσταλλίτη. Στα MNPs που παράχθηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση, παρατηρείται ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι πιο μεγάλο για πιο υψηλή ισχύ. Μικρότερο ήταν για πιο χαμηλή ισχύ και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στα μικροκύματα.

Από το διάγραμμα του VSM, παρατηρείται ότι η μαγνήτιση κόρου (M_s) για τα MNPs που παράχθηκαν με τη μέθοδο της μικροκυματικής συγκαταβύθισης είναι ελαφρώς μικρότερη από την M_s των MNPs που παράχθηκαν με τη μέθοδο της προηγμένης συγκαταβύθισης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με τη μικροκυματική συγκαταβύθιση τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι πιο επιρρεπή στην οξείδωσή τους σε μετασταθή μαγκεμίτη λόγω απώλειας κενού ή αδρανούς ατμόσφαιρας και βιαιότερων θερμικών αντιδράσεων, σε σχέση με τα μαγνητικά νανοσωματίδια που παράχθηκαν μέσω της προηγμένης συγκαταβύθισης.

Επίσης, η μαγνητική διαπερατότητα, των MNPs που παράχθηκαν με τη μικροκυματική συγκαταβύθιση είναι ελαφρώς καλύτερη από εκείνη των MNPs που παράχθηκαν με προηγμένη συγκαταβύθιση λόγω του μεγέθους των νανοσωματιδίων (ο βρόχος έχει πιο απότομη κλίση).

Κατά τη σύνθεση των MNPs, επετεύχθη η επικάλυψη του μαγνητίτη με β-κυκλοδεξτρίνη. Υπήρξαν όμως κάποιες αστοχίες λόγω της εξάτμισης της υγρής φάσης του διαλύματος από τις βίαιες αντιδράσεις που λάμβαναν μέρος κατά την εφαρμογή μεγαλύτερης ισχύος στο φούρνο μικροκυμάτων. Πλέον, το χημικό εργαστήριο των Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων έχει αναπτύξει μεθόδους ώστε να εμποδίζεται την εξάτμιση και να αποφευχθούν στο μέλλον τα αποτελέσματά της στο τελικό προϊόν.

Βιβλιογραφία

1. *Microwave synthesis of core-shell structured biocompatible magnetic nanohybrids in aqueous medium.* **Ling Hu, Aurelien Percheron, Denis Chaumont and Claire-Helene Brachais.** s.l. : Microwave Heating.
2. *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.* **A.K. Gupta, M. Gupta.** s.l. : Biomaterials 26, 2005.
3. *Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxy silanes and their application in magnetic bioseparations.* **I.J. Bruce, T. Sen,** s.l. : Langmuir, 2005.
4. *Size-dependent accumulation of PEGylated silane-coated magnetic iron oxide nanoparticles in murine tumors.* **E.K.U. Larsen, T. Nielsen, T. Wittenborn, H. Birkedal, T. Vorup-Jensen, M.H.,Jakobsen, L. Ostergaard, M.R. Horsman, F. Besenbacher, K.A. Howard, J. Kjems.** s.l. : ACS Nano, 2009.
5. *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application.* **An-Hui Lu, E. L. Salabas, and Ferdi Schuth.** 2007, Angew. Chem. Int. Ed., σσ. 1222 – 1244.
6. *Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis.* **Rafael Geonmonond, Anderson Gabriel Marques da Silva, Pedro HC Camargo.** 2018, Anais da Academia Brasileira de Ciências.
7. *Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy.* **M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen.** s.l. : Adv. Drug Deliv. Rev., 2011.
8. *Σύνθεση και Χαρακτηρισμών διμεταλλικών νανοσωματιδίων χαλκού και σιδήρου καθώς και μικτών οξειδίων τους.* **Ορέστης, Αντώνογλου.** 2015.
9. *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities.* **Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan.** Arabian Journal of Chemistry : s.n., 2017.
10. *Magnetic separations: From steel plants to biotechnology.* **C.T. Yavuz, A. Prakash, J. Mayo, V.L. Colvin.** s.l. : Chem. Eng. Sci., 2009.
11. Σημειώσεις "Βιοαισθητήρες". **ΕΚΠΑ, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας.**
12. *Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και τεχνολογική αξιοποίηση μαγνητικών νανοσωματιδίων.* **Γκίνης, Θεόφιλος.** 2009.
13. **Coey, J. M. D.** *Μαγνητισμός και μαγνητικά υλικά* . s.l. : CopyCity publish, 2014.
14. *"Electricity and Magnetism".* **Edward M. Purcell, David J. Morin.** s.l. : McGraw-Hill, 1985.
15. *Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles.* **S. Teja, Pei-Yoong Koh.** s.l. : Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2008.

16. Σημειώσεις : "Μαγνητικά υλικά και ιδιότητες" Διηλεκτρικές, Οπτικές, Μαγνητικές Ιδιότητες Υλικών. **Ευθύμιος, Λιαροκάπης.**
17. Σημειώσεις "Μαγνητικά Υλικά". **Σπύρος, Κρίμπαλης.**
18. **www.electronics-tutorials.ws.** *Magnetic Hysteresis.* s.l. : www.electronics-tutorials.ws.
19. *From iron oxide nanoparticles.* **A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino.** s.l. : Pharmacol. Res., 2010.
20. *Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: A short review.* **Khong Nee Koo, Ahmad Fauzi Ismail, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Mukhlis A Rahman, Tai Zhong Sheng.** s.l. : Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences , 2018.
21. *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών.* **William D. Callister, Davad G. Rethwish.**
22. *Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles.* **Huber, D.L.** s.l. : Small 1, 2005.
23. *Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine.* **Abolfazl Akbarzadeh, Mohamad Samiei, Soodabeh Davaran.** 2012.
24. *Modern Magnetic Materials: Principles and applications .* **O'Handley, R. C.** s.l. : John Wiley & Sons, 2000.
25. *Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles .* **Sima Majidi, Fatemeh Zeinali Sehrig, Samad Mussa Farkhani, Mehdi Soleymani Goloujeh, Abolfazl Akbarzadeh.** s.l. : Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 2014.
26. *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties.* **Yurkov, G.** 2005.
27. **Rihn, Bertrand Henri.** *Biomedical applications of nanoparticles.*
28. <https://www.wikipedia.org/>. [Ηλεκτρονικό]
29. *Cyclodextrins in delivery systems: Applications.* **Gaurav Tiwari, Ruchi Tiwari, and Awani K. Rai.** 2010.
30. *Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry.* **Saenger, Wolfram.** 1980.
31. *Pyrans and their Benzo Derivatives: Applications.* **GRAHAM R. GEEN, JOHN M. EVANS and ANTONIO K. VONG.** Harlow, UK : SmithKline Beecham Pharmaceuticals.
32. **Szejtli, J.** "Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry" . *Chemical Reviews.* 1998.
33. *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry.* **Szejtli, József.** s.l. : Chem. Rev., 1998.
34. **Abdelnasser S.S. Ibrahim, Mohamed A. El-Tayeb, Yahya B. Elbadawi, Ali A. Al-Salamah.** Effects of substrates and reaction conditions on production of cyclodextrins using

cyclodextrin glucanotransferase from newly isolated *Bacillus agaradhaerens* KSU-A11. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2011.

35. *Cyclodextrin-based supramolecular systems for drug delivery: Recent progress and future perspective*. **Ma, J. Zhang and P. X.** s.l. : Adv. Drug Deliv. Rev, 2013.

36. *Cyclodextrins in drug delivery*. **Thorsteinn Loftsson, Pekka Jarho, Már Másson & Tomi Järvinen.** s.l. : Expert Opin Drug Deliv., 2005.

37. *The properties and potential uses of cyclodextrins derivatives*. **J, Szejtli.** s.l. : Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1992.

38. *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry*. **Szejtli, József.** s.l. : Chem. Rev., 1998.

39. *Industrial Applications of Cyclodextrins*. **A.R., Hegdes.** s.l. : Chemical Reviews, 1998.

40. *Οι κυκλοδεξτρίνες (cyclodextrins, CDs)*. **I. Ντότσικας, Επ. Καθηγητής Φαρμακευτικής ΕΚΠΑ.**

41. *Magnetite syntheses from room temperature to 150°C with and without microwaves*. **al., Komarneni et.** s.l. : Ceram. Int., 2012.

42. *Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis*. **Gerbac, D. Magana, A. Washington, G. Strouse.** s.l. : Journal of American Chemical Society, 2005.

43. *Microwave-assisted synthesis of highly crystalline, multifunctional iron oxide nanocomposites for imaging applications*. **Marc J. Williams, Enrique Sanchez, Esther Rani Aluri, Fraser J. Douglas, Donald A. MacLaren, Oonagh M. Collins, Edmund J. Cussen, James D. Budge, Lara C. Sanders, Martin M., C. M. Smales, Cinatl, Silvia Lorrio, Krueger, Rafael TM. de Rosales, Serena A. Corr.** s.l. : RSC Advances.

44. *Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles*. **N.D. Kandpal, N. Sah, R. Loshali, R. Joshi, J. Prasad.** s.l. : Journal of Scientific & Industrial Research, 2013.

45. *Synthesis of magnetite nanoparticles-β-cyclodextrin complex*. **L.A.Cobos Cruza, C.A.Martínez Perez, H.A.Monreal Romero, P.E.García Casillas.** s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2008.

46. **Subathra Sinniah, Sharifah Mohamad, Ninie S.A. Manan.** s.l. : Applied Surface Science, 2015.

47. *Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment*. **E. Aivazoglou, E. Metaxa, E. Hristoforou.** s.l. : AIP Publishing, 2017.

48. **Μ.Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.** *Εργαστηριακή άσκηση : Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.*

49. *Preparation of a ferrofluid using cyclodextrin and magnetite*. **Alberto Bocanegra-Diaz, Nelcy D. S. Mohallem, Rubén D. Sinisterra.** s.l. : Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003.

50. *β -cyclodextrin modified magnetite nanoparticles for efficient removal of eosin and phloxine dyes from aqueous solution.* **Pratibha Kumari, Shekhar, Himanshu Parashara.** s.l. : Science Direct, 2017.
51. *Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements.* **Jerome Alexander Cuenca, Keith Bugler, Stuart Taylor, David Morgan, Paul Williams, Johann Bauer and Adrian Porch.** s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter, 2016.
52. "Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects". **Chem., C. N. R. Rao J. Mater.** 2001, σσ. 2887-2894.
53. **Saenger, Wolfram.** "Cyclodextrin Inclusion compounds in Research and Industry". 1980.
54. *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.*. **Badruddoza, A.Z.M.** s.l. : Biomaterials, 2010.
55. Σημειώσεις "Σιδηρομαγνητικά υλικά κι εφαρμογές". **Πηλακούτα, Μ.**