

MŰSZAKI TUDOMÁNY AZ ÉSZAK-KELET MAGYARORSZÁGI RÉGIÓBAN 2019

**KONFERENCIA
ELŐADÁSAI**

Miskolc, 2019. május 29.

**Szerkesztette:
Edited by**

*Dr. Bodzás Sándor
az MTA DAB Műszaki Szakbizottság Elnöke*

*Dr. habil Antal Tamás
az MTA DAB Műszaki Szakbizottság Titkára*

**Kiadja: Debreceni Akadémiai Bizottság
Műszaki Szakbizottsága**

ISBN 978-963-7064-38-8

Debrecen 2019

A konferencia szervezői:

A Magyar Tudományos Akadémia (MTA)
Debreceni Területi Bizottság (DAB)
Műszaki Szakbizottsága,

A Magyar Tudományos Akadémia (MTA)
Miskolci Területi Bizottsága

a Miskolci Egyetem
Műszaki Földtudományi Kara,
Műszaki Anyagtudományi Kara,
Gépészmérnöki és Informatikai Kara,
valamint Gazdaságtudományi Kara

a Debreceni Egyetem, Gépészmérnöki Tanszéke

A konferencia fővédnöke:

Prof. Dr. Torma András
a Miskolci Egyetem Rektora

A konferencia Programbizottsága:

Dr. Bodzás Sándor *elnök; Dr. habil Antal Tamás titkár;*

**Prof. Dr. Szűcs Péter, Prof. Dr. Palotás Árpád Bence,
Dr. Siménfalvi Zoltán, Veresné Prof. Dr. Somosi Mariann,
Dr. Békési Bertold, Dr. Kavás László, Prof. Dr. Dudás Illés,
Vadászné Prof. Dr. Bognár Gabriella, Dr. Pállinkás Sándor,
Dr. Mucsi Gábor, Dr. Tamás Péter, Dr. Szabó Tamás,
Dr. Turai Endre, Dr. Zákányi Balázs, Dr. Palcsu László,
Dr. Jobbik Anita, Dr. Bodnár István, Dr. Szigeti Ferenc,
Dr. Dezső Gergely, Prof. Dr. Óvári Gyula, Dr. Szilágyi Roland,
Dr. Musinszki Zoltán, Dr. Molnár Viktor, Dr. Dudás László,
Dr. Mankovits Tamás, Dr. habil Balajti Zsuzsanna,
Dr. Koncsik Zsuzsanna, Dr. Havasi István, Dr. Hancz Gabriella,
Dr. Buday Tamás, Dr. Czédli Herta, Dr. Lámer Géza,
Dr. Hagymássy Zoltán, Dr. Hornyák Olivér, Dr. Tóth Lajos Tibor,
Dr. Karajz Sándor, Dr. Faitli József, Dr. Lukács Pál,
Prof. Dr. Illés Béla, Dr. Bencs Péter**

**A konferencia kiadvány összeállításában segítséget
nyújtottak a Debreceni Egyetem Gépészmérnöki Tanszékéről:**

Sitku Szandra ügyvivő szakértő,
Prezenszki Dorottya kutató hallgató,
Nemes Csaba kutató hallgató,
Kakuk Gergő demonstrátor

SZUPERPARAMÁGNESES NANORÉSZECSKÉK SZINTÉZISE SZONOKÉMIAI MÓDSZERREL

SYNTHESIS OF THE SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES BY SONOCHEMISTRY

ILOSVAI Mária Ágnes¹, KRISTÁLY Ferenc², VANYOREK László³

¹egyetemi hallgató, ilosvaiagnes001@gmail.com

¹Kémiai Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem

²tudományos főmunkatárs, askkf@uni-miskolc.hu

²Ásványtani és Földtani Intézet, Miskolci Egyetem

³adjunktus, vanyorekl@gmail.com

³Kémiai Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem

Kivonat: Munkánk során kombináltuk a szonokémiai eljárást a hagyományos ko-precipitációs módszerrel a magnetit nanorészecskék előállításához, melyeket kitozán réteggel vontunk be. A szintézis során Fe (II)- és Fe (III) sók oldatait használtuk fel (megfelelő sztöchiometrikus arányban), és nagyhatékonyságú homogenizátorral kezelve az elegyhez nátrium-hidroxid oldatot adagoltuk hozzá. A lejátszódott folyamatoknak köszönhetően előállítottuk a magnetit nanorészecskéket. A részecskék felületén kialakított kitozán réteg segítségével stabil vizes diszperziót tudunk előállítani. A részecskék felhasználhatók további funkcionálizálásra, biológiailag aktív molekulák köthetők meg a felületen, és mágneses tér segítségével koncentrálhatók bizonyos szervekben. Ilyen biológiai anyagok lehetnek kontraszt anyagok, illetve kemoterápiás készítmények is. Az előállított nanokompozitot pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), energia diszperzív röntgenspektroszkópiával (EDX), Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR), valamint röntgendiffrakcióval (XRD) jellemeztük.

Kulcsszavak: kitozán, nanorészecskék, magnetit, SEM, FTIR

Abstract: In our work we combined the sonochemical method with the conventional co-precipitation method for the production of magnetite nanoparticles coated with chitosan layer. During the synthesis, solutions of Fe (II) and Fe (III) salts were used (in an appropriate stoichiometric ratio) and treated with a high efficiency homogenizer to add sodium hydroxide solution. Thanks to the processes that have been performed, we have produced the magnetite nanoparticles. With the help of the chitosan layer formed on the surface of the particles, a stable aqueous dispersion could be produced. The particles can be used for further functionalization, biologically active molecules can be bound to the surface and can be concentrated in some organs by magnetic field. Such biological agents may also be contrast agents or chemotherapeutic agents. The produced nanocomposite was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD).

Keywords: chitosan, nanoparticles, magnetite, SEM, FTIR

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A természetben széles körben fellelhető a vas, annak is a II-es és III-as oxidációs formája. A vas számos vas-oxidot, vas-hidroxidot, illetve vas-oxid-hidroxidot képez, többek között ferromágneses tulajdonságú magnetitet (Fe_3O_4) is [1].

Az anyag mágneses tulajdonságát befolyásolja a mágneses domainek mennyisége. Amikor egy anyag már csak egyetlen mágneses domainből áll, akkor szuperparamágneses jellemzőket mutat [2].

Munkánk során magnetit nanorészecskék szintézisével foglalkoztunk, melyeket ko-precipitációs módszerrel állítottuk elő, majd a nanorészecskék felületére kitozán bevonatot vittünk fel. Ezeket a nanorészecskéket kedvező tulajdonságaik miatt fel lehet használni orvosbiológiai alkalmazásokban.

Az irodalomban számos publikációt olvashatunk a nanorészecskék biológia felhasználásáról. Például Kuzmann és munkatársai is foglalkoztak ezzel a területtel. Előállítottak szilícium-dioxid bevonatú vas-oxid nanorészecskéket, és arra jutottak, hogy ezek a bevonatolt nanorészecskék ígéretes anyagok lehetnek a sejtövetéshez, az orvosi képalkotáshoz és más biomedikai alkalmazásokhoz [3].

Kutatók vizsgálták a mágneses nanorészecskéket és rájöttek arra, hogy a magnetit nanorészecskék váltakozó mágneses tér hatására mozgásba jönnek és hő szabadul fel. Amennyiben ez a hőmérséklet-emelkedés eléri a 41-42°C-ot és megfelelő ideig kitart (pl.: 30 perc) a sejtekben a fehérjék kicsapódnak és a sejt elpusztul. Ez azért jó, mert a daganatos sejtek jobban érzékenyebbek, mint az egészséges sejtek a hőmérséklet növekedésére, és ha kis területre lehet lekorlátozni, úgy csak azokon a területeken pusztulnak el a sejtek, ahol szükséges. Ezt használják ki a rákos betegeknél, és ezzel próbálják csökkenteni a kemoterápiás anyagok dózísát és mellékhatásait [4-7].

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

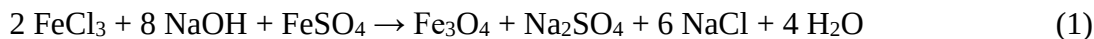
2.1. Felhasznált anyagok és módszerek

A magnetit nanorészecskék előállításához vas (II)-szulfát, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ és vas (III)-klorid, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Reanal) sókat, lecsapószerként nátrium-hidroxid, NaOH (Merck) oldatot használtunk. A kitozánt (Alfa Aesar) ecetsav, CH_3COOH (VWR) híg oldatában oldottuk.

A nanorészecskék morfológiai jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópot (Hitachi S4800 SEM) használtunk transzmissziós üzemmódban. Az elemösszetételt energiadiszperzív röntgenspektroszkópiával (EDX), a fázisazonosítást röntgendiffrakciós (Bruker Advance D8 diffraktométer) vizsgálatokkal végeztük. A nanorészecskék kémiai környezetét Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (Bruker Vertex 70 FTIR spektroszkóp) vizsgáltuk. A nanorészecskék homogenizálása Hielscher UIP1000hdT készülékkel történt.

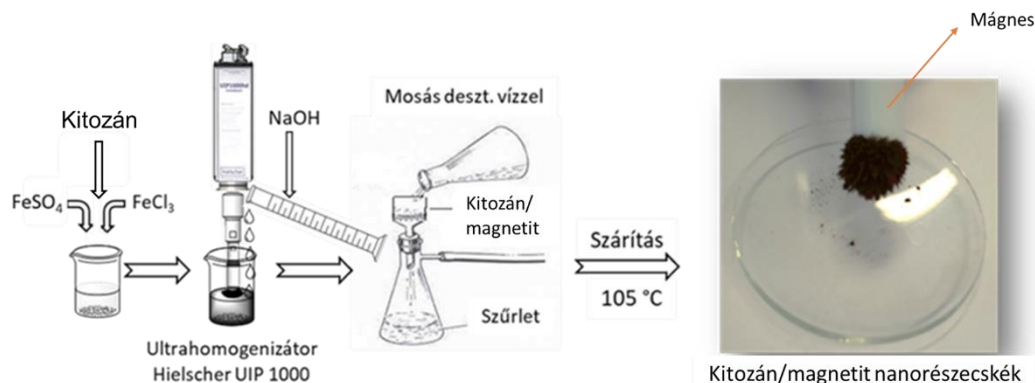
2.2. A kitozánnal burkolt mágneses nanorészecskék előállítása

A kitozán réteget úgy alakítottuk ki a magnetit nanorészecskék felületén, hogy híg ecetsav (CH_3COOH) oldatban (0,2 ml cc. ecetsav (CH_3COOH)/15 ml víz) feloldottunk 0,1 g kitozánt, majd elkészítettük a Fe(II)- és Fe(III)-sók oldatát. Ez úgy történt, hogy 0,23 g $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ és 0,12 g $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ prekursorokat 40 ml desztillált vízben feloldottunk, majd nagyhatékonyságú homogenizátorral szonikáltattuk 2 percen keresztül. Hozzáadtuk az elkészített ecetsav-kitozán oldatot, majd a folyamatos ultrahangos kezelés közben kis részletekben adagoltuk a nátrium-hidroxid (NaOH) oldatot, majd ismét 2 percig szonikáltattuk az elegyet. A következő egyenlet alapján ment végbe a reakció:



A reakció során létrejött mintát desztillált vízzel mostuk, majd szárítottuk. A ko-precipitáció során képződő nanorészecskék felületén kitozán bevonat képződött, melyet a későbbiek során

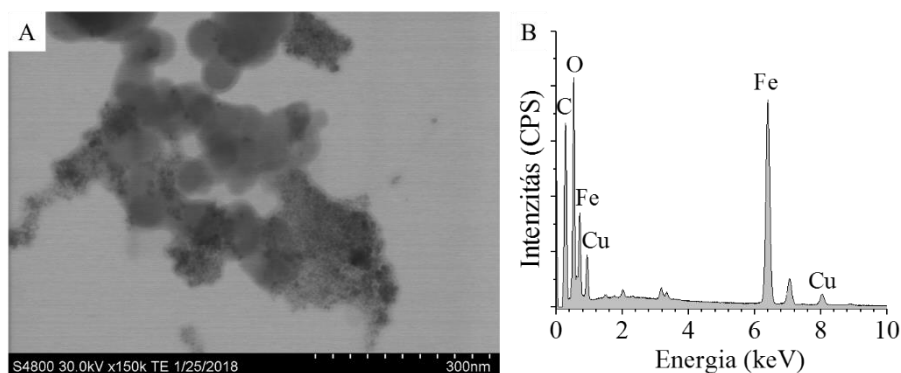
elektronmikroszkópiával és FTIR-rel vizsgáltunk. Az előállítási folyamatot a 1. ábrán szemléltettük:



1. ábra. Kitozánnal burkolt mágneses nanorészecskék előállításának folyamata

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESLÉSEK

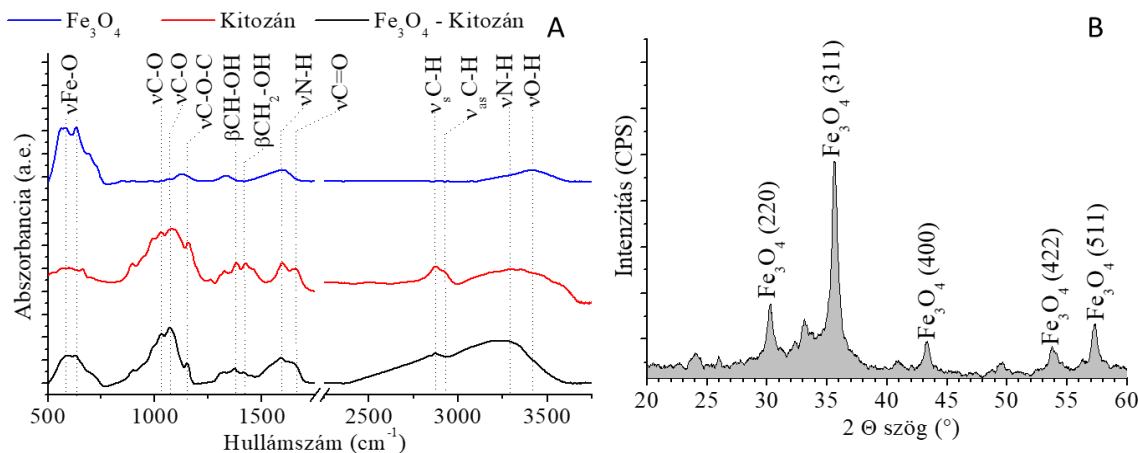
A magnetitre azért vittük fel a kitozán réteget, mert stabilizátorként funkcionált és lehetővé tette egy stabil kolloid rendszer előállítását. A magnetit esetében ezt a réteget azért tudtuk felvinni, mert a magnetitnek vizes közegben van OH csoportja, a kitozánnak pedig NH₂ csoportja, így a kapcsolódás során kialakul közöttük a H-híd kötés. Az elektronmikroszkópos képeken (2A. ábra) látható a részecskék körül, illetve azok környezetében egy réteg, ez maga a kitozán. Felvettük a minta EDX spektrumát is (2B. ábra), mellyel be tudtuk bizonyítani, hogy a rendszerben a rézen (a mintatartó anyaga) kívül megtalálhatóak a magnetitre jellemző csúcsok, a vas, valamint az oxigén sávjai.



2. ábra. A) TEM felvétel a magnetit/kitozán kompozitról; B) EDX spektrum

FTIR spektroszkópiával is megvizsgáltuk az előállított kompozitot (3A. ábra). A kitozánra jellemző szén-oxigén (C-O) közötti vegyértékrezgések 1030, 1071, valamint 1156 1/cm hullámszám értéknél mutatnak elnyelést, a C=O vegyértékrezgés szintén jól látható sávot eredményezett az infravörös színekben. A hidroxil-csoportok deformációs rezgéseit szintén megtaláljuk a nanokompozit spektrumán. A nitrogén tartalmú csoportokat 1591 és 3290 1/cm hullámszám értéknél találjuk. Ezen rezgések alátámasztására felvettük a tiszta kitozán IR színeképét is, ahol a fentebb részletezett rezgési módok jól megfigyelhetők. A vas-oxigén vegyértékrezgések sávját 525 1/cm hullámszám értéknél találjuk meg.

A mintákon röntgendiffrakciós mérések segítségével igazoltuk azt, hogy az előállított magnetit/kitozán kompozit valóban Fe_3O_4 sztöchiometriai összetételű vas-oxidot tartalmaz. A diffraktogramon (3B. ábra) rendre megjelennek a magnetit fázisra jellemző reflexiók.



3. ábra. A kitozán/magnetit kompozit: A) IR; B) XRD felvétele

4. KÖVETKEZTETÉS

Munkánk során előállítottunk nagy diszperzitásfokú superparamágneses nanorészecskéket, melyeket kitozán réteggel stabilizáltunk. A részecskék morfológiai vizsgálatára elektronmikroszkópiát alkalmaztunk. A részecskék felületén kialakított kitozán réteget SEM, valamint FTIR vizsgálatokkal igazoltuk. A magnetit fázis jelenlétét a mintában röntgendiffrakciós mérésekkel támasztottuk alá.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatómunka az EFOP-3.6.1-15-2016-00011 jelű "Fiatalodó és Megújuló Egyetem - Innovatív Tudásváros - a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése" projekt részeként - a Széchenyi 2020 keretében - az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

6. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] TÓTH, I.-Y., VERESS, G., SZEKERES, M., ILLÉS, E., TOMBÁCS, E.: *Magnetic hyaluronate hydrogels: preparation and characterization*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 15 April 2015, p. 175-180.
- [2] JUHÁSNÉ, SZ. A., BAUMLI, P.: *Vas-oxid nanorészecskék előállítási lehetőségei kloridokból*, Anyagmérnöki tudományok, 2012, p.157-164.
- [3] KUNZMANN, A., ANDERSSON, B., VOGT C., FELIU, N., YE, F., GABRIELSSO, S., TOPRAK, M. S., BUERKI-THURNHERR, T., LAURENT, S., VAHTER, M., KRUG, H., MUHAMMED, M., SCHEYNIUS, A., FADEEL, B.: *Efficient internalization of silica-coated iron oxide nanoparticles of different sizes by primary human macrophages and dendritic cells*. Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, p. 81-93.
- [4] BABINCOVÁ, M., SOURIVONG, P., LESZCZYNSKA, D., BABINEC, P.: *Blood-specific whole-body electromagnetic hyperthermia*, Med Hypotheses, 2000, p. 459-460.
- [5] PANKHURST, Q. A., CONNOLLY, J., JONES, S. K., DOBSON, J.: *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, J. Phys. D Appl. Phys. 2003, p. 167-181.
- [6] BAHADUR, D., GIRI, J.: *Biomaterials and magnetism*, Sādhanā, 2003, p. 639-656.
- [7] BLUE, L. M., SEWEL, M. K., KIM, D. H., BRAZEL, C. S.: *Fluid Dynamics and Heating of Magnetic Nanoparticles in Simulated Blood Vessels*, Journal of Science & Health at the University of Alabama, 2009, p. 25-28.