

## بررسی تولید نانو ذرات مغناطیسی زیست عملگرا شده با پوشش نشاسته در مقایسه با نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش

زهرا حسن زاده<sup>۱</sup>؛ قاسم عموآبدینی<sup>۲</sup>؛ علی اکبر سیف کردی<sup>۴</sup>؛ علی وزیری<sup>۵\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی- بیوتکنولوژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۲. دانشیار، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران، ایران

۳. گروه پژوهشی نانوبیوتکنولوژی، مرکز پژوهشی فناوری های نوین مهندسی علوم زیستی دانشگاه تهران، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۵. استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

**سابقه و هدف:** در سالهای اخیر، سنتز و استفاده از نانومواد اکسید آهن با خصوصیات ویژه مانند سطح ویژه بالا و خاصیت سوپر پارا مغناطیسی مورد مطالعه قرار گرفته است و انواع بیوپلیمرها جهت پوشش نانوذرات مغناطیسی بررسی شده است. نانوذرات مغناطیسی مگنتیت به منظور جلوگیری از کلوخه ای شدن، افزایش پایداری، کاهش سمیت و مدت زمان ماندگاری با پوشش زیستی نشاسته عملگرا می شوند.

**مواد و روش ها:** نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت با پوشش نشاسته بوسیله روش هم رسوبی در محل سنتز گردید و توسط دستگاه های طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش اشعه ایکس مشخصه یابی و با نانوذرات بدون پوشش مقایسه شد.

**یافته ها:** طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) گروه های عاملی نشاسته را بر روی نانوذرات نشان که زیست عملگرا شدن نانوذرات را تایید نمود. اندازه ذرات با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) کمتر از ۴۰ نانومتر بود.

**نتیجه گیری:** نشاسته از گیاهان سبز ارزان قیمت مانند سیب زمینی، گندم و غیره تهیه می شود در نتیجه تولید نانوذرات زیست عملگرا شده توسط نشاسته برای حفظ ایمنی محیط زیست و از نظر اقتصادی به صرفه است. به علاوه، در این مطالعه، سنتز نانوذرات زیست عملگرا شده با پوشش نشاسته در زمانی کوتاه (تقریباً ۳ ساعت) و با روشی آسان انجام گردید.

**کلمات کلیدی:** زیست عملگرا کردن، نانوذرات مغناطیسی، هم رسوبی، بیوپلیمرها، نشاسته

### مقدمه

در دهه گذشته، نانوتکنولوژی به سرعت پیشرفت کرده است و به یکی از جنبه های مهم در حوزه های مختلف از جمله بیوپزشکی، جداسازی سلول و پروتئین، MRI، دارو های هدفمند، خالص سازی و تصفیه پساب و آب های آلوده تبدیل شده است.

در سال های اخیر، سنتز و استفاده از نانومواد اکسید آهن با کارکرد ها و خصوصیات ویژه مانند اندازه در حد نانو، سطح ویژه بالا و خاصیت سوپر پارا مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است. خصوصاً سنتز،

آدرس نویسنده مسئول: گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران  
پست الکترونیکی: a.vaziri@srbiau.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۳۰

پوشش دادن و قابلیت تغییر شکل سطح آسان و قابلیت برای کنترل یا دستکاری کردن ماده در مقیاس اتمی، تنوع بی نظیری را توانسته فراهم آورد (۱۴). از این رو، بخش زیادی از مقالات چاپ شده درباره نانوذرات مغناطیسی روش های موثری را جهت دستیابی به نانوذراتی با شکل کنترل شده، پایداری بالا و توزیع اندازه باریک ارائه کرد هاند که از جمله این روش ها می توان به هم رسوبی، میکروامولسیون، تجزیه حرارتی، سولوترمال، سونوکمیکال، رسوب بخار شیمیایی، سنتز احتراقی، قوس کربن و هیدرو ترمال اشاره کرد (۷).

در میان روش های متعدد، روش هم رسوبی به دلیل سادگی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این روش نسبت به روش های دیگر همچون روش های هیدروترمال و تجزیه حرارتی، دما و زمان

کمتری دارد. به علاوه، حلال مورد استفاده در این روش (آب) مشکل زیست محیطی ندارد، راندمان واکنش بالا می باشد و امکان تولید نانوذرات در مقیاس بالا نیز وجود دارد. همچنین در صورت ثابت بودن شرایط سنتز، کیفیت نانوذرات تولید شده کاملاً تکرار پذیر خواهد بود (۸).

نانوذرات مغناطیسی مگنتیت به دلیل داشتن سطح ویژه بالا بسیار حساس می باشند و وجود نیروهای واندروالس و نیروی مغناطیسی در میان نانوذرات منجر به تجمع آن ها می شود. بنابراین اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از مواد آلی یا معدنی امری ضروری به نظر می رسد (۷).

زیست عملگرا کردن نانوذرات مغناطیسی، نوعی کپسوله کردن و پوشش دادن سطح نانوذرات با بیومولکول ها است که از کلوخ های شدن و اکسید شدن آن ها در معرض هوا جلوگیری می کند. وجود گروه های عاملی مختلف از جمله گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل، فسفات و غیره در بیومولکول ها پس از اتصال به نانوذرات موجب زیست عملگرا شدن آن ها می شود. در میان مواد و پایدارکننده های متنوع، سورفکتانت ها و پلیمر ها توجه بیشتری را به خود معطوف کرد هاند (۱۲).

در سال های اخیر، انواع پلیمر ها به عنوان ماتریکس های سبک جهت پوشش و اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی بررسی شده است (۶). پوشش پلیمری موجب حفظ هسته و خواص مغناطیسی آن و عملگرا کردن نانوذرات می شود. به علاوه پوسته پلیمر باعث جلوگیری از تجمع نانوذرات، افزایش پایداری، کاهش سمیت و مدت زمان ماندگاری آن ها می شود (۱۷).

به طور کلی، پلیمر ها به دو گروه مصنوعی و طبیعی تقسیم می شوند. پلی اکریلیک (PAA)، پلی اتیلن گلیکول (PEG)، پلی وینیل الکل (PVA) از جمله پلیمر های مصنوعی هستند که جهت پوشش دهی نانوذرات مغناطیسی مورد توجه قرار گرفته است. از رایج ترین پلیمر های طبیعی می توان به پلی ساکارید ها اشاره نمود. پلی ساکارید ها گروهی از بیوپلیمر هایی هستند که از تکرار واحد های مونوساکارید ها یا دی ساکارید ها توسط پیوند های گلیکوزیدی تشکیل می شوند. پلی ساکارید ها زیست سازگار، غیرسمی و تجدیدپذیر هستند و وجود گروه های شیمیایی ویژه در ساختارشان، زیست عملگرا کردن بیشتر نانوذرات را صورت می دهد (۱)، (۲). رایج ترین پلی ساکارید هایی که برای پوشش نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفته اند عبارتند از: کیتوسان (۹)، دکستران (۱۰)، (۱۱)، آگاروز (۱)، صمغ عربی (۳)، آلژینات (۱۱) و غیره.

در میان پلی ساکارید ها، ارزانت ترین و در دسترس ترین بیوپلیمر،

نشاسته است. نشاسته پلیمری با زنجیره بلند از مونومر های D-گلوکز، غیرخطی و آبدوست است و یکی از شایع ترین پلی ساکارید هایی است که به طور طبیعی از گیاهان سبز مانند سیب زمینی، ذرت، برنج و گندم استخراج می شود. آمیلوز و آمیلوپکتین ترکیب اصلی نشاسته را تشکیل می دهند. زمانی که نشاسته در آب حل و حرارت داده می شود منجر به ژلاتینی شدن آن خواهد شد. از ویژگی های قابل توجه آن، زیست سازگاری، زیست تجزیه پذیری، غیر سمی بودن و داشتن گروه عاملی OH است (۱).

با توجه به ویژگی های منحصر به فرد نشاسته، از آن برای تثبیت و پوشش دادن برخی از نانوذرات استفاده شده است. به طور مثال، نانوذرات روی با استفاده از نشاسته به عنوان پایدارکننده سنتز شدند (۱۰). نانوذرات کادمیوم در ماتریکس نشاسته خرما (۴) و نانوذرات سولفید نقره با نشاسته ساگو (۱۵) ساخته شدند.

در این مطالعه، نانوسامانه مغناطیسی جدیدی توسط زیست عملگرا کردن نانوذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) با نشاسته سیب زمینی بوسیله روش هم رسوبی در محل و تقریباً طی ۳ ساعت سنتز می شود. پس از سنتز، اندازه، شکل شناسی و خصوصیات این نانوذرات توسط دستگاه های مختلف مشخصه یابی می شوند.

## مواد و روش ها

نشاسته قابل انحلال (soluble starch) از شرکت سیگما تهیه شد. نمک های آهن ( $NH_4FeCl_4 \cdot 6H_2O$ )،  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، محلول آمونیاک (N- $H_4OH$ ) و اتانول از شرکت مرک آلمان تهیه شد هاند. لازم به ذکر است که در تمام مراحل سنتز از آب دیونیزه استفاده شده است.

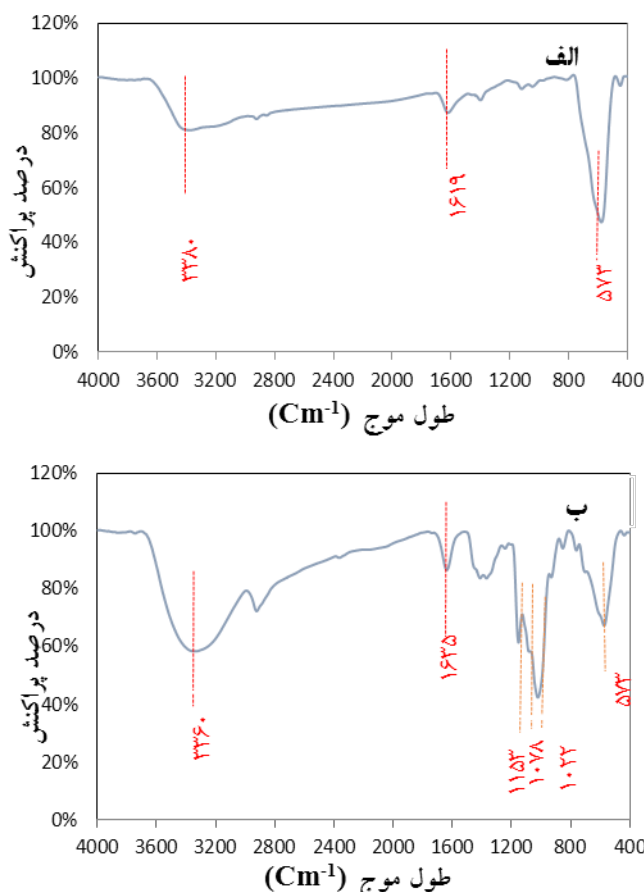
### سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت بدون پوشش نشاسته

۵/۴۰ گرم  $6H_2O \cdot FeCl_3$  با ۲/۷۸ گرم  $7H_2O \cdot FeSO_4$  در ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط شد. این محلول در دمای ۶۰-۵۰ سانتیگراد و تحت همزدن شدید به مدت ۳۰ دقیقه توسط گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. سپس محلول آمونیاک به صورت قطره قطره و آهسته به محلول نمک های آهن اضافه شد. پس از افزودن محلول آمونیاک، حدود ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا واکنش پیش رود. در نهایت رسوب سیاه رنگی حاصل شد که نشان دهنده تشکیل نانوذرات مگنتیت است. رسوبات پس از چندین بار شستشو با آب دیونیزه و اتانول توسط آهن ربا جداسازی و در دستگاه فریز درایر تحت خلأ به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

### سنتز نانوذرات مغناطیسی زیست عملگرا شده با پوشش نشاسته

### تحلیل طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

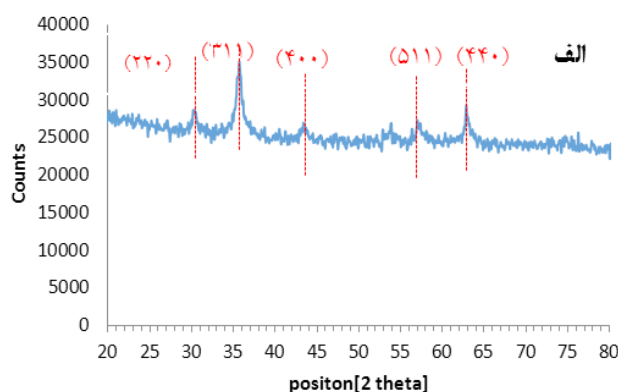
اسپکتروسکوپی FTIR برای تشخیص ماهیت پیوند شیمیایی بین مگنتیت و نشاسته استفاده شد. شکل ۲، طیف های FTIR برای نانو ذرات مگنتیت بدون نشاسته و نانوذرات زیست عملگرا شده با نشاسته را نشان می دهد.



شکل ۲) نمودار های طیف FTIR، الف) نانوذرات مگنتیت بدون نشاسته، ب) نانوذرات  $Fe_3O_4$  زیست عملگرا شده با نشاسته

### تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۳، الگو های پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات  $Fe_3O_4$  بدون پوشش و نانوذرات زیست عملگرا شده با نشاسته را نمایش می دهد.



مقدار ۱/۲ گرم از نشاسته به ۲۰۰ میلی گرم آب دیونیزه اضافه شد. مخلوط مذکور در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد با همزدن ثابت جهت حل شدن نشاسته گرما داده شد. سپس  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  با نسبت مولی ۱:۲ به محلول افزوده شد و تحت گاز آرگون حرارت داده شد. محلول آمونیاک قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد. مخلوط تحت به مدت ۲ ساعت نگه داشته شد و سپس نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با نشاسته چند مرتبه با آب دیونیزه و سپس با اتانول شسته شدند و بعد با آهنربای مغناطیسی جداسازی و در فریز درایر به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. لازم به ذکر است آزمایشات ۳ مرتبه تکرار شده است.

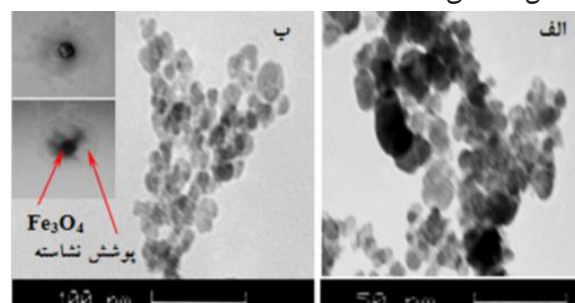
### ابزار شناسایی نانوذرات

در این پژوهش، به منظور شناسایی فیزیکی نانوذرات مانند تعیین اندازه و شکل شناسی آن ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (مدل PHILIPS EM 208 ساخت کشور چکسلواکی) استفاده می شود. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) (مدل BRUKRE ساخت کشور آلمان) به منظور تعیین برهم کنش بین نشاسته و نانوذرات مگنتیت استفاده می شود. ابتدا نمونه با نسبت وزنی مشخصی (۵:۹۵) با KBr مخلوط می شود و مخلوط توسط وزنه بسیار سنگینی به مدت ۲ دقیقه فشرده می شود. سپس نمونه با استفاده از اسپکترومتر در محدوده طول موج بین  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه یابی می شود. از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) (مدل STOE ساخت کشور آلمان) نیز برای شناسایی عناصر و اندازه متوسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  استفاده می شود.

### یافته ها

#### تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل شناسی و اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4$  بدون نشاسته و نانوذرات زیست عملگرا شده با پوشش نشاسته توسط تصاویر TEM بررسی شد که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، الف) نانوذرات  $Fe_3O_4$  بدون نشاسته، ب) نانوذرات  $Fe_3O_4$  زیست عملگرا شده با نشاسته با مقیاس ۱۰۰ nm

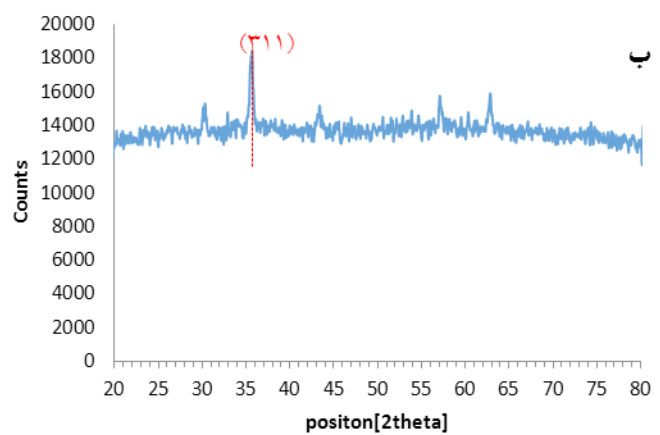
مرتبط است (۱۳). در نتیجه همه این پیوند ها نشان می دهد که برهم کنش مناسبی بین نشاسته و  $Fe_3O_4$  در نانوذرات مغناطیسی زیست عملگرا شده صورت گرفته است و نشاسته به طور موفقیت آمیزی از طریق نیروی واندروالس و پیوند هیدروژنی، اطراف هسته نانوذره مغناطیسی مگنتیت پوشش داده شده است.

در شکل ۳ الگو های پراش اشعه ایکس نشان داده شده است. این الگو ها پیک های مشخصی را در مقادیر  $2\theta$  حدود  $30/46^\circ$ ،  $35/7^\circ$ ،  $43/5^\circ$ ،  $57/2^\circ$ ،  $62/9^\circ$  نشان می دهند که آن ها به ترتیب به فاز های ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۵۱۱ و ۴۴۰ نانوذرات  $Fe_3O_4$  مربوط می شود (۱۶). پس می توان نتیجه گرفت که نانوذرات  $Fe_3O_4$  به طور موفقیت آمیزی در نانوذرات با پوشش نشاسته ساخته شد هاند و در واقع هر دو ذرات پوشش داده شده با نشاسته و بدون آن از فاز  $Fe_3O_4$  هستند. اندازه متوسط نانوذرات (اندازه کریستالی) از طریق پهنای بلندترین پیک (FWHM) در فاز ۳۱۱ با استفاده از معادله (۱) که در زیر آورده شده از طریق نرم افزار X'Pert HighScore محاسبه شد که با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مطابقت دارد. در فرمول زیر، D قطر ذرات برحسب نانومتر می باشد.  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس که بر حسب آنگستروم برابر با  $1/54^\circ$  و بر حسب نانومتر  $0/154^\circ$  و  $\theta$  زاویه پراکندگی می باشد (۱۳).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{معادله (۱)}$$

با توجه به مقالات متعدد، سنتز نانوذرات زیست عملگرا شده توسط پلیمر ها در مدت زمان طولانی صورت می گیرد (۵). اما در این کار، سنتز نانوذرات زیست عملگرا شده با پوشش نشاسته در زمان کوتاهی (تقریباً ۳ ساعت) انجام شد.

در این پژوهش، نانوذرات زیست عملگرا شده با پلیمر نشاسته که از گیا هان سبز تهیه می شود با روشی آسان و سریع سنتز می شوند. از این رو، برای حفظ ایمنی محیط زیست و از نظر اقتصادی به صرفه است. طبق مشاهدات طیف های FTIR و ارتعاشات موجود در آن، برهم کنش خوبی بین نانوذرات مگنتیت و گروه های عاملی نشاسته به وسیله پیوند واندروالس و هیدروژنی رخ داده است. طبق تصاویر TEM و الگو های پراش اشعه ایکس اندازه متوسط نانوذرات زیر  $40$  نانومتر هستند. در نتیجه، با روش ارائه شده در این مطالعه، اولاً می توان از پلی ساکارید های دیگر مانند آگاروز، کیتوسان و غیره برای زیست عملگرا کردن نانوذرات مغناطیسی استفاده کرد. ثانیاً ترکیب فیلم پلی ساکارید و خواص مغناطیسی موجب می شود تا این نانوذرات زیست عملگرا شده جهت حذف مواد خطرناک مانند آلاینده های آلی و یا فلزات



شکل ۳) الگو های پراش اشعه ایکس (XRD)، (الف) نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشش نشاسته، (ب) نانوذرات  $Fe_3O_4$  بدون پوشش نشاسته

## بحث

در میان بیوپلیمر ها، مطالعات بسیاری بر روی زیست عملگرا کردن نانوذرات مغناطیسی مگنتیت با پلیمر هایی مانند کیتوسان، آلژینات، صمغ عربی و غیره انجام شده است. اما در این میان، پلیمر نشاسته به دلیل اینکه از گیا هان سبز مانند ذرت، سیب زمینی و گندم تهیه می شود از قیمت بسیار پایینی برخوردار است. از آنجا که هدف این مطالعه، سنتز نانوجاذب هایی ارزان قیمت می باشد از این رو از بیوپلیمر نشاسته که بسیار ارزان و در دسترس است برای زیست عملگرا کردن نانوذرات مغناطیسی مگنتیت استفاده شد.

طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل ۱ بیشتر نانوذرات زیست عملگرا شده با نشاسته تقریباً کروی هستند و توزیع اندازه نسبتاً باریکی دارند و تقریباً همه ذرات زیر  $40$  نانومتر هستند. نانوذرات مگنتیت بدون پوشش فقط دارای هسته کریستالی مشکی رنگ هستند اما نانوذرات زیست عملگرا شده با پلیمر نشاسته، علاوه بر داشتن هسته کریستالی کروی مشکی رنگ، پوسته ای به رنگ خاکستری کم رنگ در اطراف هسته دارند که نشان دهنده پوشش نشاسته می باشد.

نمودار های طیف FTIR در شکل ۲، نوار جذب در اطراف طول موج  $573\text{ cm}^{-1}$  هم در نانوذرات بدون پوشش و هم در نانوذرات مغناطیسی با پوشش نشاسته مشاهده شد. این نوار مربوط به ارتعاش کششی Fe-O در  $Fe_3O_4$  می باشد. حضور پوشش نشاسته، جذب تشعشع توسط هسته مگنتیت را کاهش داد و بنابراین شدت پیک  $573$  در نانوذرات پوشش داده شده با نشاسته نسبت به نانوذره مگنتیت خالص ضعیف تر است. از آنجا که نشاسته بیشتر از آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است، سه پیک جدید برای نانوذرات مگنتیت زیست عملگرا شده با نشاسته مشاهده شد. پیک اول در  $1153\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-O از گروه C-O-H مربوط می شود و دو پیک دیگر در  $1078\text{ cm}^{-1}$  و  $1022\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند C-O گروه C-O-C در حلقه ایندروگلوکز

تازه های بيو تكنولوجى سلولى - مولكولى دوره پنجم . شماره هجدهم . زهرا حسن زاده و همكاران

سنگين و سمى مانند سرب، مس، نيكل ، كبات و غيره توسط جداسازى مغناطيسى به كار گرفته شوند. بسيارى از كاربرد هاى بالقوه و جالب اين نانوذرات در آينده مورد بررسى قرار خواهد گرفت.

## سپاسگزارى

نويسنده اين مقاله وظيفه مى داند كه از پروفيسور عظيم اكبرزاده و جناب دكتور ارجمند به خاطر همفكرى ها و راهنمايى هاى ايشان و از مدير محترم مركز پژوهش فناورى هاى نوين مهندسى علوم زيستى دانشگاه تهران، استاد گرانقدر جناب دكتور قاسم عموعابدینی تقدير و تشكر نمايد.

## منابع

- [1] A.M.G.C. Dias, A. Hussain, A.S. Marcos, A.C.A. Roque; "A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides"; *Biotechnology Advances Journal*, 2011, 29; 142–155.
- [2] Ana L. Daniel-da-Silva and Tito Trindade; "Biofunctional Composites of Polysaccharides Containing Inorganic Nanoparticles"; *Advances in Nanocomposite Technology book*, 2011; 307-347.
- [3] Ana C.A. Roque, A. Bicho, Iris L. Batalha, Ana S. Cardoso, Abid Hussain," Biocompatible and bioactive gum Arabic coated iron oxide magnetic nanoparticles "; *Journal of Biotechnology*, 2009, 144; 313–320.
- [4] Bozanic, D. K., Djokovic, V., Blanusa, J., Nair, P. S., Georges, M. K., & Radhakrishnan, T; "Preparation and properties of nano-sized Ag and Ag<sub>2</sub>S particles in biopolymer matrix"; *The European Physical Journal*, 2007, 22; 51–59.
- [5] Byungryul An, Qiqi Liang, Dongye Zhao; "Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles "; *water research Journal*, 2011, 45; 1961 -1972.
- [6] Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E; "Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials", *Advanced Materials Journal*, 2007, 19; 1309-1319.
- [7] Faraji, M. Y. Yamini and M. Rezaee; "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications"; *Iranian Chemical Society Journal*, 2010, No. 1; 1-37.
- [8] Kim, D.K. ,Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 225, 2001; 30.
- [9] Liua, G. , R.Y. Honga, , L. Guo, Y.G. Li, H.Z. Li" Preparation, characterization and MRI application of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles"; *Applied Surface Science*, 2011, 257; 6711–6717
- [10] Ma, X. F., Chang, P. R., Yang, J. W., & Yu, J. G; "Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites"; *Carbohydrate Polymers Journal*, 2009, 75, 472–478.
- [11] Ma, H., Xian-rong Qi, Yoshie Maitani, Tsuneji Nagai," Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate" ; *International Journal of Pharmaceutics*, 2007, 333; 177–186
- [12] Nashaat N. Nassar. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184; 538–546
- [13] Peter R. Chang, Jiugao Yu, Xiaofei Ma, Debbie P. Anderson; "Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles"; *Carbohydrate Polymers Journal*, 2011, 83; 640–644.
- [14] R.Y. Hong, B. Feng, L.L. Chen, G.H. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, D.G. Wei "Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles"; *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42; 290–300
- [15] Radhakrishnan, T., Georges, M. K., Nair, P. S., Luyt, A. S., & Djokovic, V; "Study of sago starch–CdS nanocomposite films: Fabrication, structure, optical and thermal properties"; *Nanoscience and Nanotechnology Journal*, 2007, 7; 986–993.
- [16] Ravikumar, Ch., Santosh Kumar, Rajdip Bandyopadhyaya," Aggregation of dextran coated magnetic nanoparticles in aqueous medium: Experiments and Monte Carlo simulation"; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 403; 1– 6.
- [17] Seoyoun Shin and Jyongsik Jang; "Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions"; *Chem. Commun Journal*, 2007, 22; 4230–4232.
- [18] Shanmugam, S., R Manavalan, D Venkappayya, K Sundaramoorthy, V M Mounnissamy, "Natural polymers and their applications"; *Natural Product Radiance*, 2005, 4; 478-481.