

بررسی ساختاری CoFe_2O_4 سنتز شده از عصاره گیاهی جهت کاربردهای پزشکی

یاسمن عابد^{1*}، فاطمه مستغنی²

1. کارشناسی ارشد، مربی، گروه فیزیک دانشگاه پیام نور

2. استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور

تاریخ دریافت: 1396/02/02 تاریخ پذیرش: 1396/05/08

Structural Investigation of CoFe_2O_4 Synthesized by Leaf Extract for Biomedical Applications

Y. Abed^{*1}, F. Mostaghni²

1. MSc, Lecturer, Department of Physics, Payame Noor University

2. Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University

Received: 2017/04/22 Accepted: 2017/07/30

Abstract

This paper is focused essentially on the synthesis and morphological investigation of CoFe_2O_4 nanoparticles in the field of medicine and targeted drug delivery. Therefore, the magnetic nanoparticles for this field require not only optimistic magnetic properties and narrow size distribution but also to be non-toxic and biocompatibility. Biological synthesis method is suitable for this purpose. The magnetite nanoparticles CoFe_2O_4 is synthesized using co precipitation method from metal salts and pistachio leaf extract at low temperature and ambient pressure. The synthesized magnetite nanoparticles were characterized by X-ray diffraction and Rietveld analysis. XRD pattern, confirmed the single phase formation of pure CoFe_2O_4 and without any impurity phase with 14 nm of average diameter. Rietveld analysis, confirmed the expected cubic inverse spinel structure with Fd3m space group and good properties. The method in the present study offers several important advantageous features. First, the synthesis method is economical and environmentally friendly, because it involves inexpensive and non-toxic materials. Second, size-controlled CoFe_2O_4 nanoparticles are produced easily in one pot rate. In addition, carboxylate ions in leaf extract act as shielding agent which induce the stability of the biologically synthesized nanoparticles.

Keywords

Drug Delivery, Magnetic Nanoparticles, Spinel, Pistachio Leaf Extract, Rietveld Method.

چکیده

مقاله حاضر به سنتز سبز و بررسی خواص ساختاری نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 با زمینه کاربردی پزشکی و دارورسانی هدفمند پرداخته شده است. نانوذرات به کار گرفته شده در این زمینه نه فقط باید دارای قدرت مغناطیسی مناسب و اندازه ریز بوده بلکه باید غیر سمی و سازگار با محیط زیست نیز باشند. سنتز بیولوژیکی، روشی مناسب برای این منظور است. نانوذرات مغناطیسی CoFe_2O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی از نمک‌های فلزی و در حضور عصاره برگ پسته، در فشار محیط و دمای پایین، سنتز شده است و توسط روش‌های طیف‌سنجی XRD و تحلیل طیفی ریتولد مشخصه‌یابی شده‌اند. بررسی‌ها نشان داده که نانوذرات به دست آمده، تک فاز و بدون ناخالصی بوده و اندازه ذرات برابر 14 نانومتر است. تحلیل طیفی ریتولد، ساختار مکعبی اسپینل با گروه نقطه‌ای Fd3m و خواص مناسب را برای نانوذرات تایید کرده است. از مزایای این روش می‌توان به نمونه‌های زیر اشاره کرد. این روش اقتصادی و دوستدار محیط زیست است زیرا مستلزم مواد غیر سمی و ارزان است و نانوذرات CoFe_2O_4 با اندازه مناسب به آسانی تهیه می‌شوند. علاوه بر این، یون‌های کربوکسیلات موجود در عصاره گیاهی به عنوان عامل پوشاننده عمل کرده و باعث پایداری نانوذرات می‌شوند.

واژگان کلیدی

دارورسانی هدفمند، نانوذرات مغناطیسی، اسپینل، عصاره گیاهی، تحلیل طیفی ریتولد.

مقدمه

امروزه نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاربرد در زمینه‌های مختلف پزشکی از جمله زیست فناوری، دارو رسانی هدفمند، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، غربالگری ژنتیکی، سم‌زدایی و دیگر اهداف بیولوژیکی مورد توجه محققان هستند [1-3]. عموماً نانوذرات مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیبات شیمیایی آنها هستند. خواص مغناطیسی این مواد توسط فاکتورهایی مانند روش سنتز، اندازه ذرات، شکل، مورفولوژی سطح، خلوص و برهمکنش میان ذرات تعیین می‌شود.

در سال‌های اخیر، نانوذرات مغناطیسی نظیر فریت‌های اسپینلی با ترکیب شیمیایی MFe_2O_4 به دلیل بروز خواص ویژه‌ای که نشان داده‌اند، به طور گسترده مطالعه شده‌اند. در این میان، فریت کبالت به دلیل وادارندگی مغناطیس بالا در دمای اتاق، اشباع مغناطیسی متعادل و همچنین پایداری خوب شیمیایی و فیزیکی اهمیت ویژه‌ای دارد [4-7]. فریت کبالت با فرمول $CoFe_2O_4$ ، ساختار اسپینل معکوس دارد. سلول واحد این ساختار کریستالی یک شبکه براوه FCC با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ است که از اتصال 8 سیستم کریستالی مکعبی FCC از یون‌های اکسیژن تشکیل شده است. در هر واحد، چیدمان 32 اتم اکسیژن به طوری است که 64 جایگاه تتراهدرال و 32 جایگاه اکتاهدرال شبکه بلوری را تشکیل داده است. به نحوی که Co در جایگاه اکتاهدرال و Fe به نسبت‌های مساوی در جایگاه اکتاهدرال و تتراهدرال قرار دارد [8, 9].

تا به امروز، روش‌های شیمیایی مختلفی برای سنتز نانوذرات $CoFe_2O_4$ گزارش شده است [10-13]. این روش‌ها، مشکلاتی از جمله پیچیده بودن روش سنتز و آلودگی محیط زیست را به همراه دارند. علاوه بر این، روش‌های شیمیایی برای تهیه این نانوذرات، منجر به باقی ماندن مقداری از واکنش‌گرهای سمی و استفاده نکردن از نانوذرات به دست آمده در کاربردهای زیستی می‌شود. در سال‌های اخیر تولید نانوذرات با استفاده از روش‌های شیمی سبز جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌ها دست یافته است [14-16]. به انواع گوناگونی از ترکیبات زیستی از جمله میکروارگانیسم‌ها، دیاتومه‌ها و جلبک‌ها توجه شده است که به دلیل هزینه‌های بالا برای تهیه و نگهداری آنها کمتر استفاده قرار می‌شوند. امروزه، گیاهان و محصولات

کشاورزی به عنوان منابع تجدیدپذیر و ارزان برای تهیه نانومواد زیستی مغناطیسی، برای محققان اهمیت زیادی دارند. این فناوری جدید، ساده، ارزان، سریع و سازگار با محیط زیست است [17-19]. علاوه بر این، نانوذرات سنتز شده توسط عصاره گیاهی، حاوی پروتئین‌ها و فیبرهای متنوعی روی سطح خود هستند که در این حالت احتمال ورود نانوذرات به سلول‌ها از طریق گیرنده‌های چندگانه پروتئین در مقایسه با گیرنده‌های دوگانه پروتئین و پلیمر شیمیایی، بیشتر است.

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت با روش هم‌رسوبی و بدون به کار بردن حلال‌های آلی و سورفاکتانت، سنتز شده است. این فرآیند در حضور عصاره برگ پسته، در فشار معمولی و بدون نیاز به دمای بالا انجام شده که روشی اقتصادی، سبز و راحت است. ساختار نانوذرات سنتز شده توسط روش پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی FTIR و تحلیل طیفی ریتولد بررسی شده است.

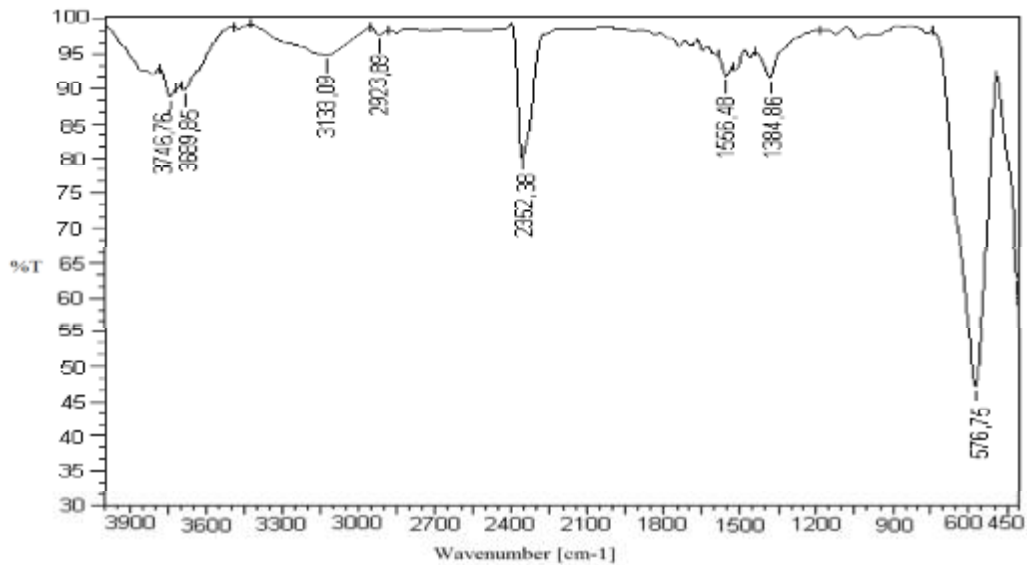
مواد و روش‌ها

مواد و دستگاه‌ها

تمامی مواد استفاده شده در این پژوهش، با درجه خلوص آزمایشگاهی، از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در این تحقیق، دستگاه‌های پراش اشعه ایکس با مشخصات لامپ $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.540562$ nm) شرکت شیمادزو برای بررسی ساختار و فاز نانومواد، استفاده شده است.

تهیه عصاره برگ پسته

برگ‌های پسته از باغ‌های محلی تهیه و با هدف از بین بردن گرد و خاک توسط آب دو بار تقطیر، شسته شد. عصاره برگ تازه استفاده شده برای سنتز نانوذرات، از جوشاندن 20 گرم برگ تازه خرد و شسته شده در 50 میلی لیتر آب دوبار تقطیر در ارلن مایر 500 میلی لیتر به مدت 15 دقیقه تهیه شد. سپس عصاره به دست آمده پس از سرد شدن، با کاغذ واتمن شماره 40 صاف و برای مصارف بعدی در دمای 5 درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

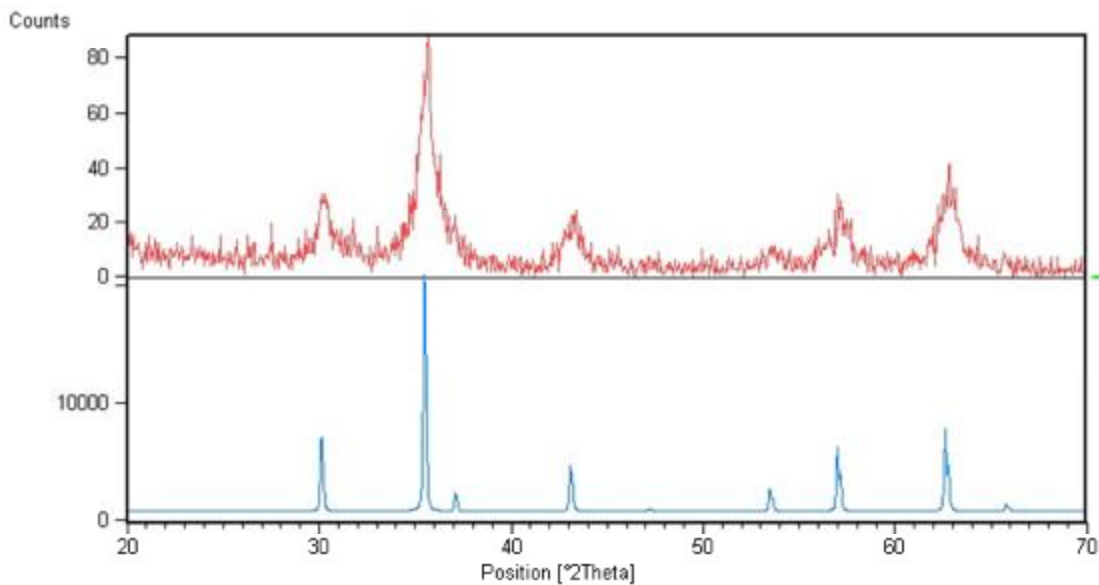


شکل 1. طیف FTIR نانو کامپوزیت CoFe₂O₄

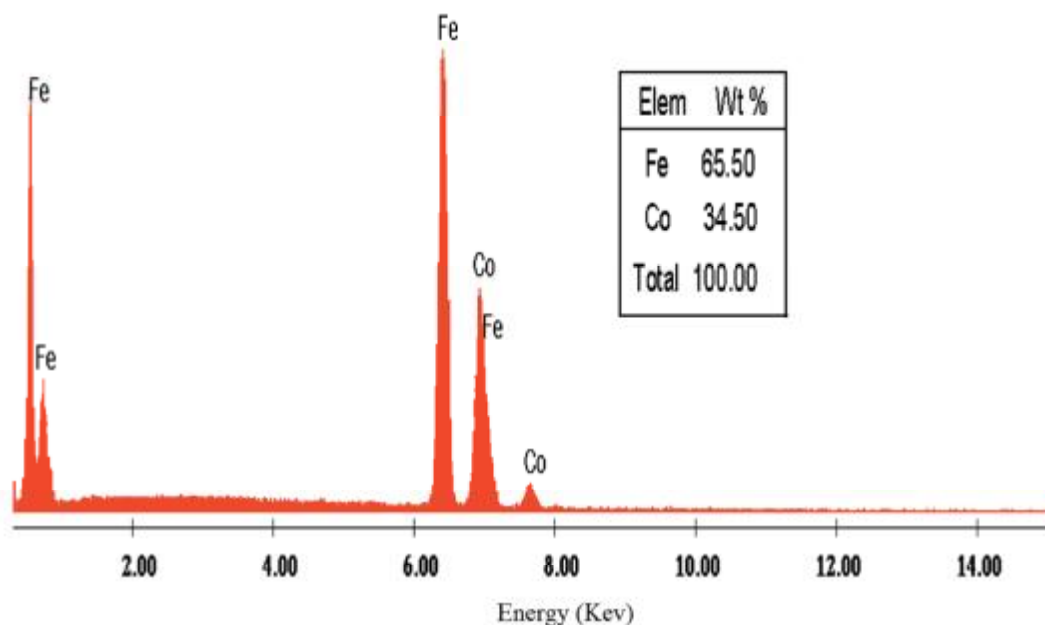
اضافه و pH محلول با کمک سود 0/1 نرمال در 8 تنظیم گردید. در نهایت، دمای محلول به 50°C رسیده و به مدت 1 ساعت هم زده شد. سوسپانسیون به دست آمده، به مدت 3 ساعت، در دمای محیط قرار گرفت و سرانجام رسوبات حاصل با کاغذ واتمن شماره 1 صاف و چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر، شستشو شد. پودر قهوه‌ای تیره به دست آمده

سنتز نانوذرات CoFe₂O₄

برای سنتز نانوذرات مغناطیسی CoFe₂O₄ از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین منظور، کلرید آهن III شش آبه و نیترات کبالت چهار آبه به نسبت 2:1 در 100 میلی لیتر آب دوبار تقطیر، حل شد. سپس 5 میلی لیتر عصاره تازه برگ پسته قطره قطره و با هم‌زدن شدید به محلول بالا



شکل 2. طیف XRD نانو کامپوزیت CoFe₂O₄

شکل 3. طیف EDX نانو کامپوزیت CoFe_2O_4

پیک‌های موجود در طیف XRD شناسایی و در جدول 1 گزارش شده است.

جدول 1. پیک‌های موجود در طیف XRD نانو کامپوزیت

سنتزی	FWHM	2 θ (deg)
(hkl) اندیس‌های میلر		
220	0/3936	30/22
311	0/5904	35/57
400	0/9840	43/14
422	0/7872	53/69
511	0/7872	57/22
440	0/4920	62/85
533	0/7200	74/32

اندازه ذرات بر روی این نمونه و براساس رابطه شرر، به صورت زیر محاسبه شد [20].

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

وقتی که $\lambda = 1/540562 \text{ nm}$ و β پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پراکندگی

پس از خشک شدن در دمای محیط، به مدت 3 ساعت در کوره با دمای 450 کلسینه و توسط طیف‌سنجی FTIR و XRD و EDX شناسایی شد.

بحث و نتیجه‌گیری

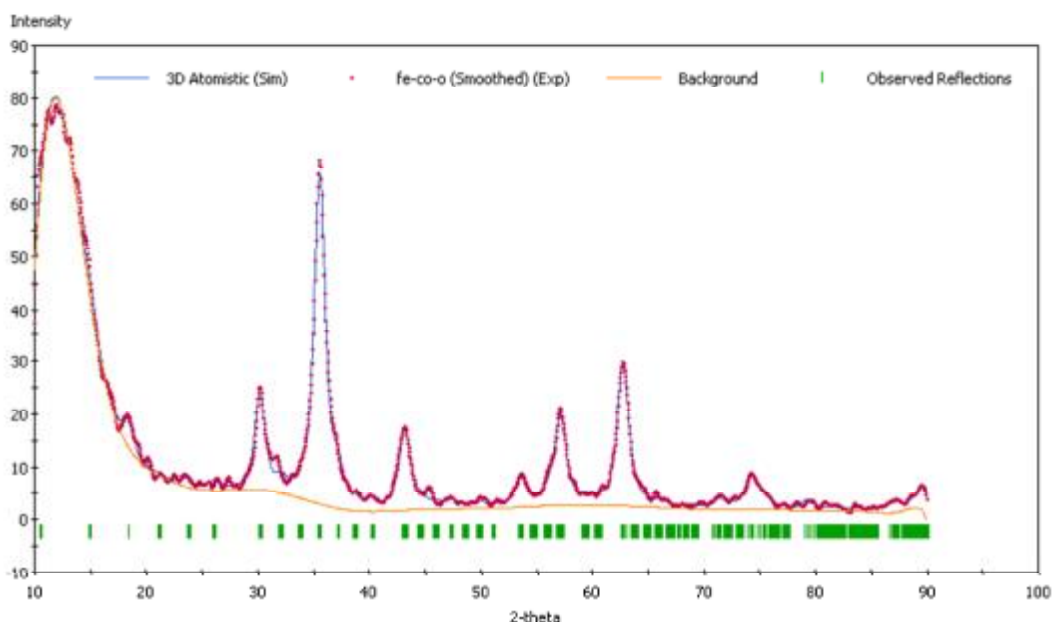
گروه‌های C=O موجود در ترکیبات مختلف تشکیل دهنده عصاره گیاه، به عنوان عامل احیا و پایدار کننده عمل کرده و فرآیند تشکیل و پایدارسازی نانوذرات تشکیل شده را عهده‌دار است.

شناسایی و تعیین سایز ذرات

طیف FTIR نانو کامپوزیت سنتز شده در شکل 1 آمده است.

برای شناسایی بهتر نانو کامپوزیت سنتز شده، طیف EDX ترکیب تهیه شده و در شکل 2 آمده است. همان گونه که مشاهده می‌شود نسبت 2 به 1 میزان آهن به کبالت کاملاً مشهود است.

الگوی پراش XRD به وسیله نرم‌افزار xpert Hight score plus بررسی شد. با توجه به شکل طیف الگوی پراش (شکل 3)، مشخص است که هیچ گونه پیک مربوط به ناخالصی مشاهده نمی‌شود.



شکل 4. طرح تحلیل طیفی CoFe_2O_4

برای ارزیابی تحلیل طیفی، از دو شاخص R_p و R_{wp} استفاده شد. این مقادیر با انطباق الگوی پراش نمونه سنتز شده و نمونه شبیه‌سازی شده و با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید [21].

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i (I_o - I_c)^2 w_i}{\sum_i I_o^2 w_i} \right]^2 \quad (4)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (5)$$

در این رابطه I_o شدت کل خط پراش مربوط به الگوی پراش واقعی و I_c شدت کل همان خط مربوط به الگوی پراش شبیه‌سازی شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده R_p و R_{wp} به ترتیب برای $7/36$ و $5/34$ که محدوده مناسب آن بین 7-10 است، به این نکته می‌رسیم که نتایج شبیه‌سازی از انطباق خوبی با نتایج تجربی برخوردار است و کریستال شبیه‌سازی شده می‌تواند نماینده خوبی برای نانوکامپوزیت سنتز شده باشد.

در ادامه، داده‌های کریستالوگرافی مانند دانسیته اشعه ایکس، مساحت سطح ویژه، شعاع یونها در جایگاه اکتاهدرال و تتراهدرال، با استفاده از رابطه‌های زیر به دست آمد [22].

بلندترین پیک برحسب درجه باشد، مقدار میانگین محاسبه شده برای سایز ذرات، 14 نانومتر است.

برای محاسبه پارامتر شبکه، ابتدا با جاگذاری زوایای پراش در رابطه براگ، فاصله صفحات موازی تشکیل دهنده پراش در زوایای مدنظر را یافته و سپس با استفاده از رابطه 2، پارامترهای شبکه را محاسبه می‌کنیم. سپس با استفاده از پارامترهای شبکه محاسبه شده و زوایای پراش موجود و قرار دادن این مقادیر در رابطه نلسون-ریلی (رابطه 3)، مقدار $F(q)$ را به دست می‌آوریم. با وارد کردن تمام داده‌ها در نمودار پارامتر شبکه بر حسب $F(q)$ و رسم خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند، مقدار اصلی پارامتر شبکه به میزان $8/36$ به دست می‌آید. با توجه به نزدیکی این مقدار با مقدار به دست آمده به صورت تئوری، مشخص می‌شود که درجه کریستالینیت نانوکامپوزیت سنتزی، بالا است.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

$$F(\theta) = 0/5 \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (3)$$

بررسی‌های ساختاری با تحلیل طیفی ریتولد

در این مرحله، تحلیل طیفی ریتولد این نانوکامپوزیت به وسیله نرم‌افزار Material studio 6 انجام شد (شکل 4).

مغناطیسی موجود در جایگاه تتراهدرال (A) و اکتاهدرال (B) را از دو رابطه زیر محاسبه کرد [23]:

$$L_A = \left(\sqrt{\frac{3}{4}}\right) a \quad (10)$$

$$L_B = \left(\sqrt{\frac{2}{4}}\right) a \quad (11)$$

جدول 2. داده‌های کریستالوگرافی نانو کامپوزیت CoFe_2O_4

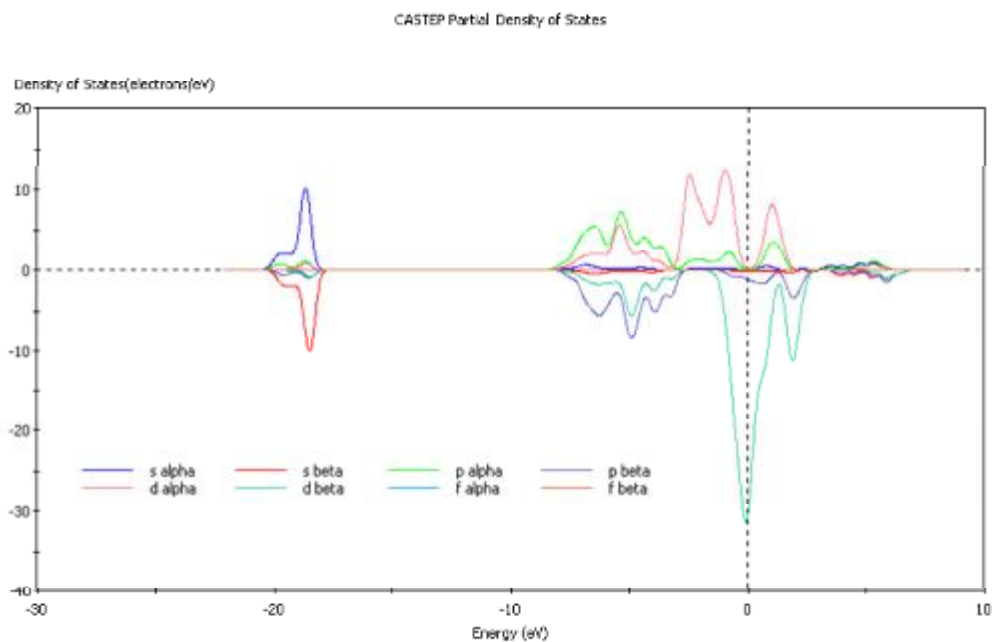
a_{exp} nm	D_C nm	L_A nm	L_B nm	r_{XRD} g/cm ³	S m ² /g	r_{tet} nm	r_{oct} nm
0/83	14/1	0/72	0/59	5/35	79/53	0/029	0/078

$$\rho_{\text{XRD}} = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (6)$$

$$r_{\text{oct}} = a \left(\frac{5}{8} - u\right) - R_O \quad (7)$$

$$r_{\text{tet}} = a\sqrt{3}(u - 0/25) - R_O \quad (8)$$

وقتی که M ، وزن مولکولی نمونه (g/mole)، N_A عدد آوگادرو ($6/23 \cdot 10^{23} \text{ atom/mole}$)، Z تعداد مولکول‌ها در واحد سل (برای ترکیبات اکسیدی با ساختار مکعبی اسپینل $Z=8$)، a ثابت شبکه (nm)، به دست آمده از طیف XRD، u پارامتر آنیون ($0/3669$) و R_O شعاع یون اکسیژن (0/138 nm) است، مساحت سطح ویژه نمونه S ، با استفاده از این پارامترها و رابطه زیر به دست می‌آید [22].



شکل 5. چکالی ابر الکترونی CoFe_2O_4

داده‌های کریستالوگرافی برای نانوذرات CoFe_2O_4 سنتز شده در جدول 2 خلاصه شده است.

$$S = \frac{6000}{D_C \cdot \rho_{\text{XRD}}} \quad (9)$$

نتیجه‌گیری

روش به کار رفته در این تحقیق یک روش سبز، آسان، کم هزینه بوده که سازگار با محیط زیست است.

وقتی که D_C اندازه کریستال (nm) و ρ_{XRD} دانسیته محاسبه شده از داده‌های XRD بر حسب (g/cm^3) است، با استفاده از ثابت شبکه a ، می‌توان فاصله بین یون‌های

چگالی الکترونی

برای بررسی خواص الکترونی از نمودارهای چگالی حالت‌ها استفاده می‌شود. که در شکل 5 مشخص شده است از این نمودار می‌توان ویژگی‌های مهم ماده از جمله خاصیت رسانای یا نیم رسانای محاسبه کاف در حالت نیم رسانا، محدوده انرژی الکترون‌ها، نحوه هیبریدشدگی حالت‌های الکترونی و بسیاری از ویژگی‌های دیگر را به دست آورد. از آنجا که خصوصیات مغناطیسی هر ماده وابسته به چگالی حالت‌های آن ماده است، عدم تقارن در نمودار چگالی حالت در حالت اسپین بالا و پایین، مغناطیسی بودن سیستم را تأیید می‌کند برای محاسبه نمودار چگالی الکترونی از نرم‌افزار Castep استفاده شده است و این کار بر پایه تابع چگالی و به روش GGA انجام شده است

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت دانشگاه پیام نور در انجام این تحقیق سپاسگزار هستند.

References

- [1] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. 1rd ed., p.282, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [2] S. Chandra, K.C. Barick, D. Bahadur, "Oxide and hybrid nanostructures for therapeutic applications", *Advanced drug delivery reviews*, Vol. 63, pp.1267-1281, 2011.
- [3] S.G. Grancharov, H. Zeng, S. Sun, S.X. Wang, S. O'Brien, C.B. Murray, J.R. Kirtley, G.A. Held, "Bio-functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles and their use as biomolecular labels in a magnetic tunnel junction based sensor", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 13030-5, 2005.
- [4] S. Mohapatra, S.R. Rout, S. Maiti, T.K. Maiti, A.B. Panda,

جدول 3. طول باندهای اسپینل به عنوان تابعی از پارامتر آنیون (u) و ثابت شبکه (a)

مقدار (nm)	عددی فاصله بین اجزای شبکه
0/2165	$a \left[2 \left(u - \frac{3}{8} \right)^2 + \left(\frac{5}{8} - u \right)^2 \right]^{1/2}$
0/1677	$\sqrt{3}a(u - 0.25)$
0/2952	$\left(\frac{\sqrt{2}}{4} \right) a$
0/36156	$\left(\frac{\sqrt{3}}{4} \right) a$
0/346	$\left(\frac{\sqrt{11}}{8} \right) a$

بررسی‌ها نشان داده است که نانوذرات به دست آمده، تک فاز و بدون ناخالصی بوده و اندازه ذرات برابر 14 نانومتر است. تحلیل طیفی ریتولد، ساختار مکعبی اسپینل معکوس با گروه نقطه‌ای Fd3m و خواص مناسب را برای نانوذرات تأیید نموده است. به علاوه، یون‌های کربوکسیلات موجود در عصاره گیاه، به عنوان عامل پوشاننده عمل کرده و باعث پایداری نانوذرات می‌شوند.

- "Monodisperse mesoporous cobalt ferrite nanoparticles: synthesis and application in targeted delivery of antitumor drugs" *Journal of Materials Chemistry*, J. Vol. 21, pp. 9185-9193, 2011.
- [5] L.M. Lacroix, D. Ho, S. Sun, "Recent advances in magnetic nanoparticles for diagnostic and therapeutic applications", *Current Topics in Medicinal Chemistry*, Vol. 10, pp. 1184-1197, 2010.
- [6] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, "Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis", *Journal of*

- Physical Chemistry C, Vol. 112, pp. 6220-6227, 2008.
- [7] D.S. Mathew, R.S. Juang, "Overview of Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and their Synthesis in Microemulsions", *Journal of Chemical and Engineering*, Vol. 129, pp. 51-65, 2007.
- [8] A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, T. Mizota, "Cation distribution and bond lengths in CoAl_2O_4 spinel", *Solid State Communications*, Vol. 128, pp. 85-90, 2003.
- [9] R.J.D. Tilley, *Understanding Solids: The Science of Materials*. John Wiley & Sons, 2013.
- [10] G.A. Elshobaky, A.M. Turkey, N.Y. Mostafa, S.K. Mohamed, "Effect of cobalt ferrite prepared by coprecipitation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 439, pp. 415-422, 2010.
- [11] Z. Lijun, Z. Hongjie, X. Yan, S. Shuyan, Y. Shiyong, S. Weidong, G. Xianmin, Y. Jianhui, L. Yongqian, C. Feng, "Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 181, pp. 245-252, 2008.
- [12] S.D. Bham, P.A. Joy, "Enhanced magnetostrictive properties of CoFe_2O_4 synthesized by an autocombustion method", *Sensors and Actuators A*, Vol. 137, pp. 256-261, 2007.
- [13] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R.W. Cochrane, T. Veres, "Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 277, pp. 104-110, 2004.
- [14] H. Wu, G. Liu, X. Wang, J. Zhang, Y. Chen, J. Shi, H. Yang, H. Hu, S. Yang, "Solvothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles Loaded on Multiwalled Carbon Nanotubes for Magnetic Resonance Imaging and Drug Delivery", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 3496-3504, 2011.
- [15] H.A. Salam, P. Rajiv, M. Kamaraj, P. Jagadeeswaran, S. Gunalan, R. Sivaraj, "Plants: Green route for nanoparticle synthesis", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 1, pp. 85-90, 2012.
- [16] C. Krishnaraj, E.G. Jagan, S. Rajasekar, P. Selvakumar, P.T. Kalaichelvan, N. Mohan, "Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens" *Colloids and Surfaces B*, Vol. 76, pp. 50-56, 2010.
- [17] N.C. Sharma, S.V. Sahi, S. Nath, J.G. Parsons, J. G. Torresdey, T. Pal, "Synthesis of plant-mediated gold nanoparticles and catalytic role of biomatrix-embedded nanomaterials", *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, pp. 5137-5142, 2007.
- [18] S.P. Dubey, M. Lahtinen, M. Sillanpää, "Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles", *Process Biochemistry*, Vol. 45, pp. 1065-1071, 2010.
- [19] U.K. Parashar, P.S. Saxena, A. Srivastava, "Bioinspired synthesis of silver nanoparticles", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 4, pp. 159-166, 2009.
- [20] J. Langford, A. Wilson. "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of crystallite size", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 11, pp. 102-103, 1978.
- [21] R.A. Young, *Introduction to the Rietveld method*, R. A. Young, "Introduction to the Rietveld method", p. 1, Oxford University Press, Oxford, 1993.

[22] A.M. Dumitrescu, P.M. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A.R. Iordan, M.N. Palamaru, "Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe₂O₄ samples with potential catalytic properties", Powder Technology, Vol. 243, pp. 9-11, 2013.

[23] G. Mustafa, M.U. Islam, W. Zhang, Y. Jamil, A.W. Anwar, M. Hussain, M. Ahmad, "Investigation of Structural and Magnetic Properties of Ce³⁺-Substituted Nanosized Co-Cr Ferrites for a Variety of Applications", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 618, pp. 428-436, 2015.