

**ŁUKASZ SZYMAŃSKI, ZBIGNIEW KOŁACIŃSKI  
SŁAWOMIR WIAK, GRZEGORZ RANISZEWSKI  
MARCIN LEFIK, EMILIA GRYSKA**  
**Politechnika Łódzka, Instytut Mechatroniki i Systemów  
Informatycznych**

## **SYNTEZA NANORUREK WĘGLOWYCH DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH**

*W artykule opisano termiczne metody otrzymywania nanorurek węglowych z gazu i w obecności katalizatora zawierającego cząsteczki żelaza. Umożliwi to ich zastosowanie w leczeniu chorób, w tym również raka. Cząsteczki takie wprowadzone do organizmu i odpowiednio zaadresowane, mogą być rozgrzane za pomocą pola o częstotliwości radiowej, a ich połączenie z chorymi komórkami umożliwi ich niszczenie. W badaniach użyto pola elektromagnetycznego o częstotliwości 13.56 MHz, które to jest często wykorzystywane w medycynie.*

### **WPROWADZENIE**

Nanocząstki są szeroko stosowane w różnych gałęziach życia i techniki. Jedynie w medycynie można wymienić aż 11 grup docelowych. Są to:

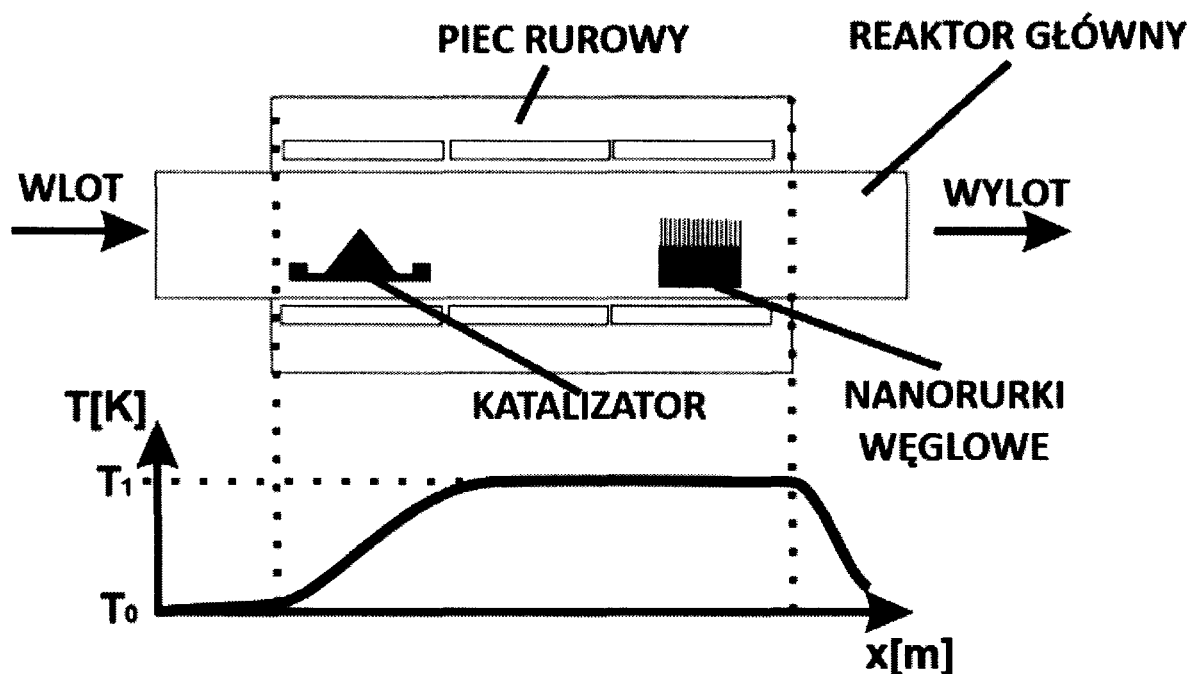
- 1) Inżynieria opatrunków/medycyna regeneracyjna,
- 2) Bio-Nano struktury,
- 3) Kapsułkowanie leków / nośniki,
- 4) Obrazowanie molekularne,
- 5) Biofotonika,
- 6) Biokompatybilne implanty,
- 7) Biomembrany,
- 8) Biomolekularne czujniki,
- 9) Bioprocessory,
- 10) Lab-on-Chip,
- 11) Funkcjonalne molekuly: przełączniki, pompy, środki transportu.

Nowym obszarem zastosowań nanorurek węglowych jest leczenie raka. Czym z definicji jest nowotwór - to komórki organizmu dzielące się w sposób niekontrolowany. Dodatkowo nowo powstałe komórki nowotworowe nie

różnicują się w typowe komórki danej tkanki. Utrata kontroli nad podziałami jest związana z mutacjami genów kodujących białka. Mutacje te powodują, że komórka nie reaguje na sygnały z organizmu, zwłaszcza ten, które nakazywałby samozniszczenie komórki, czyli apoptozę. Komórki nowotworów są nieśmiertelne. Powstanie nowotworu złośliwego wymaga kilku mutacji, stąd długi, ale najczęściej bezobjawowy, okres rozwoju choroby. U osób z rodzinną skłonnością do nowotworów część tych mutacji jest dziedziczona. Z uwagi na ilość zachorowań, temat ten jest jak najbardziej aktualny.

## 1. METODY SYNTEZY NANORUREK WĘGLOWYCH

Istnieje wiele metod wytwarzania nanorurek węglowych [1-5]. W elektrotermicznej syntezie nanorurek węglowych mogą występować reaktory pracujące w ciśnieniu atmosferycznym oraz przy obniżonym ciśnieniu. Z uwagi na to, że te pierwsze są lepsze do osiągnięcia celu (duża powtarzalność produktu końcowego) w badaniach skupiono się właśnie na nich. Nanorurki węglowe wytwarzano w 2 rodzajach układów. Pierwszy to standardowy układ CVD z piecem rurowym (rys. 1). W drugim układzie syntezy dokonywano w układzie CVD z rezystancyjnym nagrzewaniem podłoża (rys. 2).

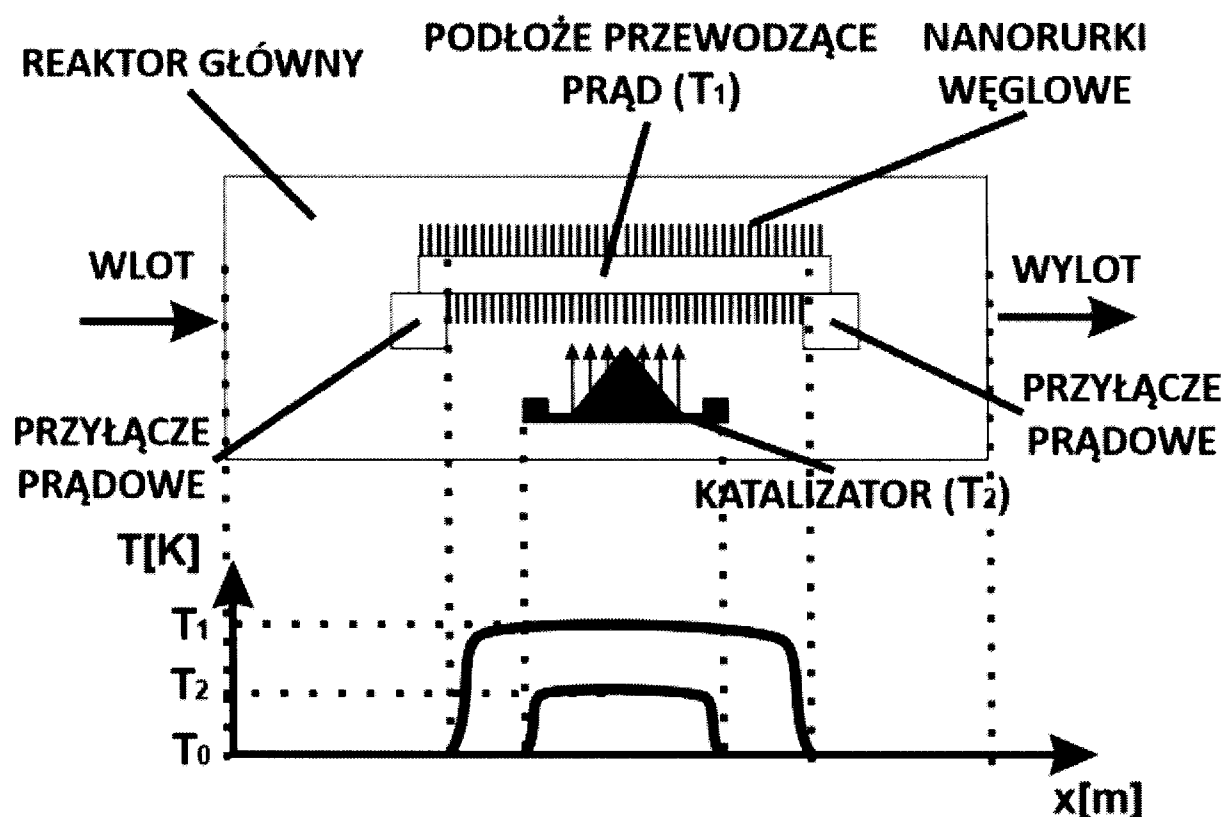


Rys.1. Schemat budowy reaktora CVD oraz rozkład temperatury w kolejnych sekcjach pieca

W pierwszej kolejności opisany zostanie standardowy układ CVD. Reaktor CVD był zbudowany z pieca rurowego z umieszczonym wewnątrz szklanym

reaktorem głównym. Pod wpływem temperatury w takim reaktorze zachodziła synteza nanorurek węglowych na podłożu w obecności katalizatora. Piec posiadał 3 strefy grzania o różnych temperaturach dobieranych doświadczalnie.

Kolejnym krokiem badawczym było zastąpienie tradycyjnego reaktora CVD reaktorem, który wykorzystywał zjawisko nagrzewania podłoża poprzez przepływ prądu elektrycznego. Zbudowano zatem reaktor, w którym podłoże do osadzania nanorurek było wykonane ze stali lub krzemu. Do układu dostarczano gazy węglonośne (etylen), wodór i obojętne (hel, argon). Katalizator reakcji w sypkiej postaci był dostarczany z dolnej podstawki, z której parował. Prędkość parowania była regulowana poprzez ruch tej podstawki w stosunku do rozgrzanego podłoża (przez co regulowana była jej temperatura), co zostało opatentowane.



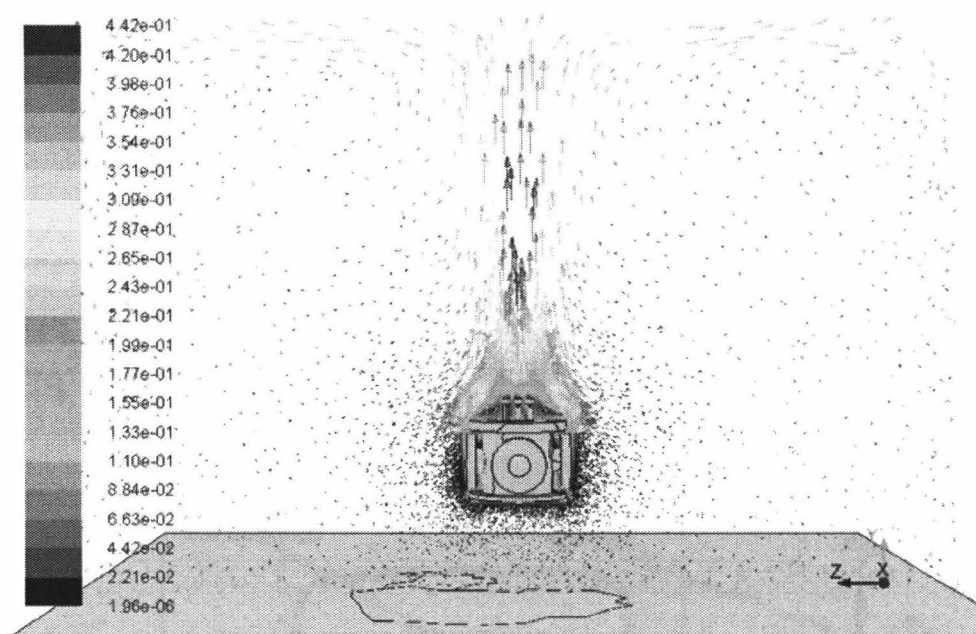
Rys. 2. Schemat budowy reaktora CVD z rezystancyjnym nagrzewaniem podłoża oraz rozkład temperatury w podłożu oraz podajniku katalizatora

Zarówno w pierwszym przedstawionym układzie, jak i w jego kolejnej wersji cały proces składał się z kilku etapów. Ich parametry określono doświadczalnie. Kolejne fazy nazwano jako: narastanie temperatury, redukcja, synteza i chłodzenie, a każdy z nich posiadał własne określone parametry, takie jak temperatura, czas i przepływ gazów. W doświadczeniach używano jako gazu węglonośnego etylenu. Do fazy redukcji używany był wodór. Dodatkowo,

w czasie całego procesu zabezpieczono się przed utlenieniem poprzez dostarczanie gazu obojętnego. Ustalono na drodze obliczeń oraz doświadczalnie, że właściwą temperaturą dla syntezy nanorurek węglowych jest ta z zakresu od 1020 do 1120 K. W temperaturach niższych od 1070 K nanorurki węglowe podczas syntezy układają się w formę lasu. Powyżej temperatury 1070 K są one zbite w tzw. bundle.

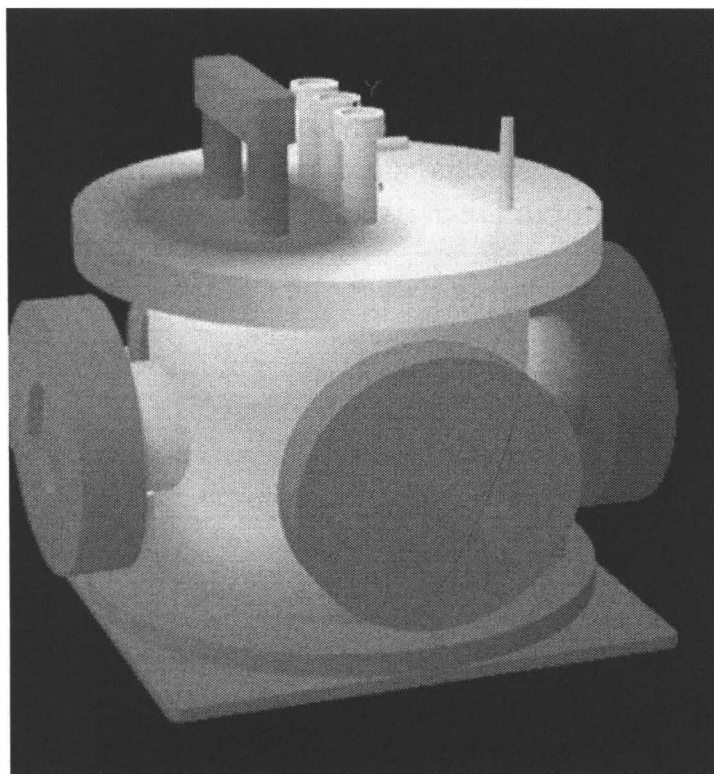
## 2. OBLICZENIA KOMORY REAKCYJNEJ

Wykonano model komputerowy komory oraz podłoża dla zaproponowanego układu z rezystancyjnym nagrzewaniem podłoża. Symulację gęstości strumienia opuszczającego konwekcyjnie reaktor wykonano w programie OPERA (rys. 3).

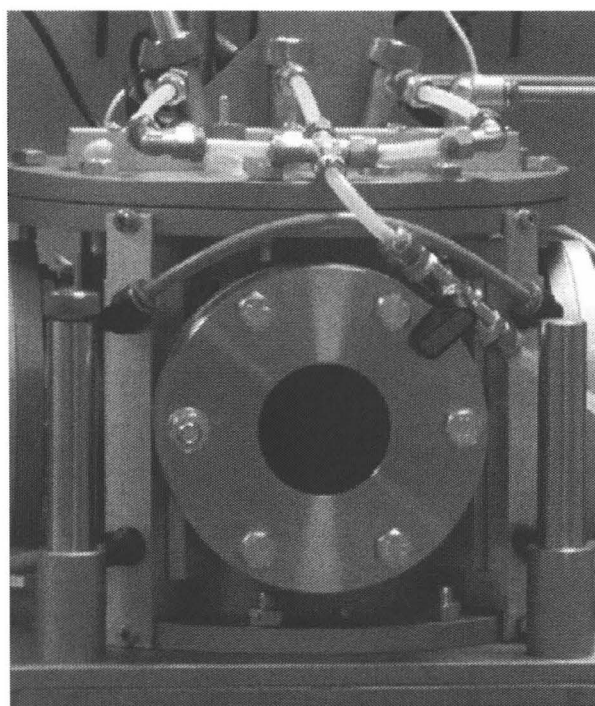


Rys. 3. Gęstości strumienia opuszczającego konwekcyjnie reaktor

Na rysunku 4 przedstawiono rozkład temperatury na zewnętrznych ściankach reaktora, a na rysunku 5 przedstawiono jego rzeczywiste zdjęcie. Z uwagi na to, że do poprawnej syntezy nanorurek węglowych niezbędna jest stabilność temperatury na poziomie 30 K, już w ramach projektowania udało się odnaleźć słabe strony reaktora i w wyniku analiz postanowiono zastosować dodatkową chłodnicę wpływającą na łagodniejszy przebieg rozkładu temperatury na zewnętrznych jego ścianach.



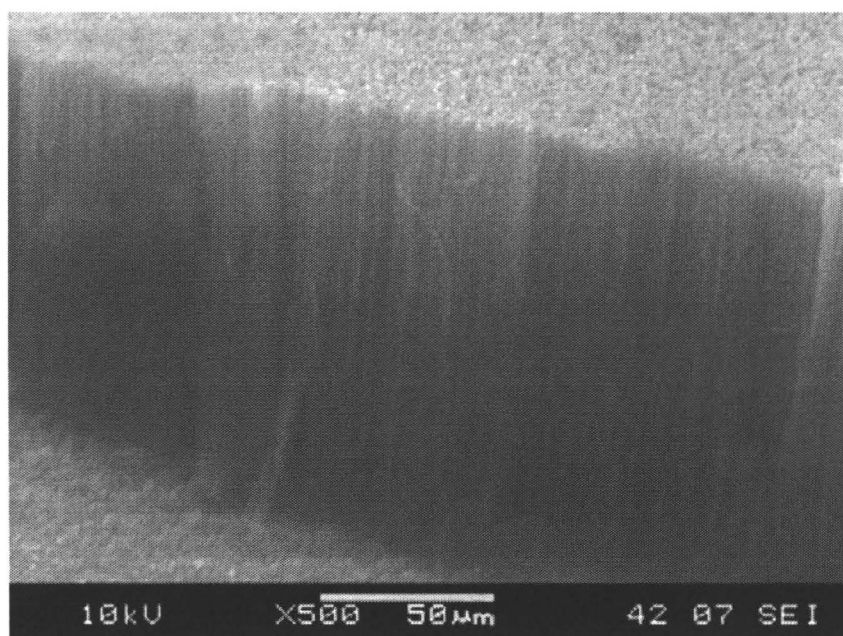
Rys. 4. Rozkład temperatury na zewnętrznych powierzchniach reaktora (max. 320 K)



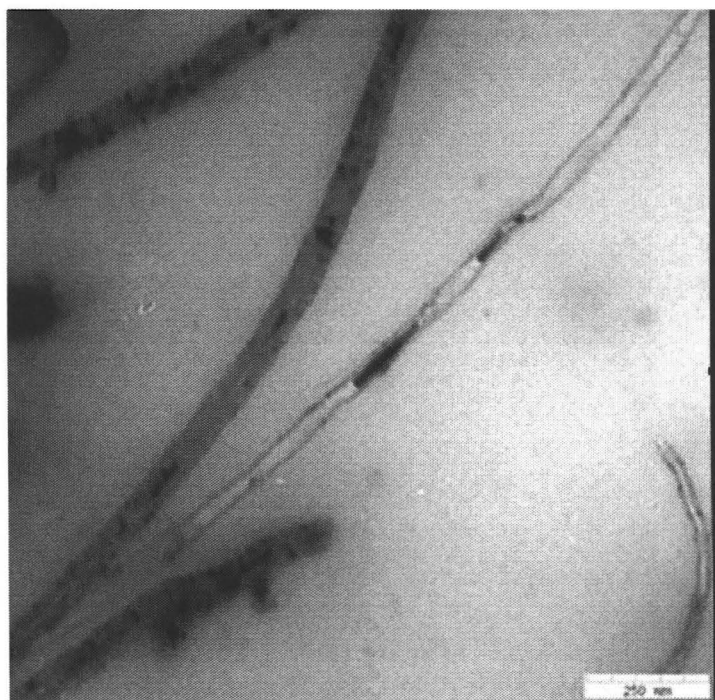
Rys. 5. Zdjęcie komory reaktora z widocznymi przyłączami gazowymi

### 3. OTRZYMANE REZULTATY

W ramach przeprowadzonego prac uzyskano nanorurki węglowe wypełnione żelazem. Ich zdjęcia zaprezentowane są na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Zdjęcia mikroskopii SEM otrzymanych nanorurek węglowych



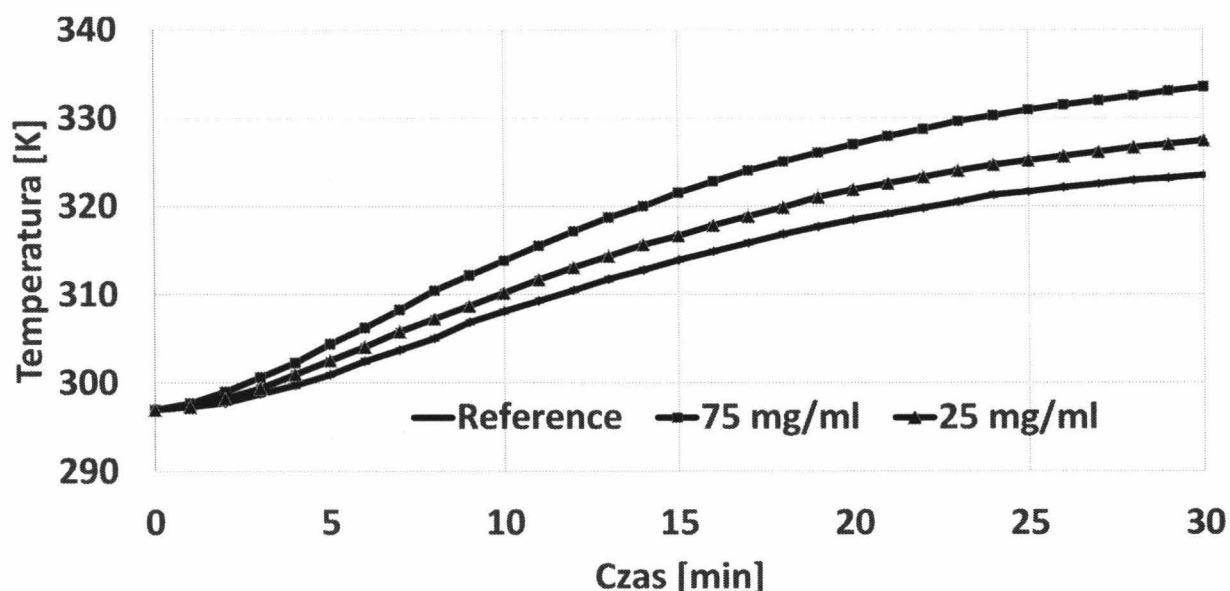
Rys. 7. Zdjęcia mikroskopii TEM otrzymanych nanorurek węglowych  
z widocznymi cząsteczkami żelaza

#### 4. BADANIA NAGRZEWANIA NANAORUREK WĘGLOWYCH WYPEŁNIONYCH ŻELAZEM

Otrzymane nanorurki węglowe dyspergowano następnie w wodzie (czas dyspersji – 4 godziny i 45 minut), aby pozbyć się aglomeratów. Wykonywano to w generatorze ultradźwięków o mocy 750 W. Następnie umieszczano roztwór w generatorze RF o częstotliwości 13,56 MHz. Częstotliwość ta była już używana w innych pracach [6-8]. Wykonano próby dla następujących stężeń nanorurek węglowych w wodzie: 75, 50, 25, 12,5 i 5 mg/ml. Badania wykonywano na próbkach o objętości 2 ml. Temperaturę mierzono za pomocą termometru Luxtron 812.

W badaniach wykorzystano nanorurki węglowe o średnicy z zakresu od 20 do 200 nm i długość do 100  $\mu\text{m}$ .

Pomiary wzrostu temperatury pod wpływem pola elektromagnetycznego wykazały zadowalające wyniki. Jako punkt odniesienia wykorzystano rozkład temperatury w nagrzewanej czystej wodzie. Funkcjonalność nanorurek węglowych wypełnionych żelazem jako generatorów i przewodników ciepła została potwierdzona doświadczalnie. Zaobserwowano zależność wzrostu temperatury od stężenia roztworu. Najniższe stosowane stężenie (5 mg/ml) nie powoduje żadnego znaczącego wzrostu temperatury. Dla wyższych stężeń nanorurek węglowych zaobserwowano jednak znaczny wzrost temperatury. Na rysunku 8 przedstawiono przykładowy rozkład temperatury w próbkach o różnym stężeniu.



Rys. 8. Zarejestrowana temperatura roztworu podczas ogrzewania w polu RF

Przy najwyższym stężeniu (75 mg/ml) przyrost temperatury wynosił 9.3 K.

## LITERATURA

- [1] Raniszewski G.: Eur. Phys. J. Appl. Phys., Vol. 61, Issue 02, (2013), pp. 24311-p1-24311-p6.
- [2] Keidar M., Levchenko I., Arbel T., Alexander M., Waas A.M., Ostrikov K.: Applied Physics Letters 92, 043129 (2008).
- [3] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.: Science, 273 (1996), 483.
- [4] Laplaze D., Bernier P., Barbedette L., Lambert J.M., Flamant G., Lebrun M., Brunelle A., Della-Negra S.: Acad. Sci., Ser. II: Mec., Phys., Chim., Astron. 1994, 318 (6), 733-738.
- [5] Hsu W.K., Hare J.P., Terrones M., Kroto H.W., Walton D.R.M., Harris P.J.F.: Condensed-phase nanotubes. Nature (London) 1995, 377 (6551), 687.
- [6] Levi-Polyachenko N. and Stewart IV J.: Clinical Relevance of Nanoparticle Induced Hyperthermia for Drug, The Open Nanomedicine Journal, No. 3, pp. 24-37, (2011).
- [7] IEEE Standard for Safety Levels With Respect to Human Exposure to Radio Frequency Electromagnetic Fields, 3 kHz to 300 GHz, IEEE C95.1-2005. [Online]. Available: <http://emfguide.itu.int/pdfs/C95.1-2005.pdf>
- [8] Gannon C. et al.: Carbon nanotube-enhanced thermal destruction of cancer cells in a noninvasive radiofrequency field., Cancer, Vol. 110, No. 12, pp. 2654-65, (2007).

*Praca badawcze została wykonana w ramach projektów Nr NR01001610 oraz PBS/A5/PBS2/31/.*

## CARBON NANOTUBES SYNTHESIS FOR MEDICAL APPLICATIONS

### Summary

*The article describe thermal methods of carbon nanotubes synthesis from gases containing carbon compounds and catalysts containing iron particles. This allows their application in the treatment of diseases including cancer. Those CNTs are introduced into the human body and functionalized to cancer cells recognition. Then they can be heated by radio frequency field. Their connection to the degenerated cells allows cells destruction. In the study the most common frequency for medical applications was used. RF field influence at 13.56MHz was examined and described.*

Keywords: carbon nanotubes synthesis, hyperthermia.