

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Авер'янова Анастасія Сергіївна

**ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ З
ВИКОРИСТАННЯМ ЕКСТРАКТУ ЛИСТЯ КАПУСТИ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Екологічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:

н.с., к.х.н. Фесич І.В.,

проф., д.х.н. Неділько С.А.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, професор, д.х.н.

Слободяник М.С.

“ ____ ” _____ 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
<i>1.1. Загальні відомості про наночастинки</i>	<i>5</i>
<i>1.2. Сучасне використання наночастинок</i>	<i>7</i>
<i>1.3. Загальні міркування прийняті до уваги при синтезі НЧОМ</i>	<i>9</i>
<i>1.4. Стабілізація та функціоналізація за допомогою біорозкладаних полімерів та ферментів.....</i>	<i>13</i>
<i>1.5. Фізичні властивості оксидів заліза.....</i>	<i>14</i>
<i>1.6. Порівняння класичної хімії та зеленої хімії для синтезу НЧОМ.....</i>	<i>15</i>
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ	18
<i>2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин</i>	<i>18</i>
<i>2.2. Приготування вихідних речовин та методика експерименту</i>	<i>20</i>
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	21
<i>3.1. Вивчення процесу термічного розкладу ферум (III) нітрату.....</i>	<i>21</i>
<i>3.2. Вивчення термічної поведінки сухого залишку після упарювання (Vекстракту : V_{Fe} = 5).....</i>	<i>23</i>
<i>3.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження сухого залишку після упарювання .</i>	<i>24</i>
<i>3.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти після прожарювання</i>	<i>26</i>
<i>3.5. Вивчення фазового складу сухого залишку після упарювання.....</i>	<i>27</i>
<i>3.6. Вивчення фазового складу сухого залишку після прожарювання.....</i>	<i>29</i>
ВИСНОВКИ.....	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	32

ВСТУП

Починаючи з 1990-х років спостерігається дуже швидке зростання впровадження нанотехнологій. Досягнення в цій галузі знаходять практичне застосування в багатьох галузях промисловості та повсякденному житті, наприклад в медицині – від терапевтичної та діагностичної медицини до хірургії. Вони входять до складу повсякденних засобів особистої гігієни, косметики, ліків та одягу. Створення наноматеріалів – напрямок, який активно розвивається. Як і будь-яка інша галузь, вона прагне бути ближче до природи. Різні фізичні і хімічні процеси в даний час широко використовують при синтезі наночастинок металів, отримуючи, таким чином, частинки з бажаними характеристиками. Однак, незважаючи на широке поширення, це, як правило, дорогі, трудомісткі способи, пов'язані з ризиком і потенційною небезпекою для навколишнього середовища і живих організмів [1]. Таким чином, існує очевидна потреба в альтернативних економічно ефективних і в той же час безпечних і екологічно чистих методах виробництва наночастинок. Біосинтез (зелена хімія) – безпечний для навколишнього середовища метод без використання різких, токсичних і дорогих хімікатів. Більше того, зелений синтез зменшує ризик подальшого забруднення за рахунок зменшення часу реакції та підтримки кристалічної структури [2].

Протягом останнього десятиліття показано, що багато біологічних систем, включаючи рослини та водорості [3], діатомові водорості [4, 5], бактерії [6], дріжджі [7], гриби [8] і клітини людини [9] можуть перетворювати іони неорганічних металів в металеві наночастинок за рахунок процесу відновлення, здійснюваного білками та метаболітами, які містяться в цих організмах. Очевидно, що виробництво наночастинок з використанням рослин, опису якого присвячена робота, має важливі переваги перед іншими біологічними системами. Низька вартість вирощування, короткі терміни виробництва, безпека і можливість регуляції необхідного обсягу продукції роблять рослини привабливим матеріалом для синтезу наночастинок.

У цьому дослідженні ми зосереджуємось на процедурах біосинтезу для синтезу наночастинок оксидів металів (НЧОМ), включаючи порівняння між зеленим синтезом та класичними хімічними методами.

Ключові слова: зелена хімія, біосинтез, наночастинки оксидів металів, рослинні екстракти, біобезпека.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальні відомості про наночастинки

Продукти наноіндустрії інтенсивно впроваджуються у всі сфери сучасного життя. Вони все частіше використовуються в таких областях, як фармакологія та медицина, виробництво косметики та засобів особистого користування, очищення води та фільтрація повітря, відновлення навколишнього середовища, виробництво хімічних та біологічних датчиків, військові потреби та виробництво вибухових речовин [11-15], а також виробництво споживчих товарів та матеріалів. Різноманітність наноматеріалів і наноприладів та сфери їх застосування дуже великі, що ускладнює не тільки узагальнення інформації про їх використання, але й обмежує можливості прогнозування нових застосувань.

Наночастинка – це частинка, принаймні один із розмірів якої не перевищує 100 нм. У 1985 році були відкриті нові вуглецеві структури, що складаються з 60 атомів. Вони були названі фулеренами або бакіболами на честь відомого архітектора Бакмінстера Фуллера. У 1991 році були синтезовані вуглецеві нанотрубки (CNTS). Було виявлено, що вони в 100 разів міцніші за сталь. Незвичайні характеристики теплопровідності цих нанотрубок були дуже важливими для стимулювання подальших розробок у синтезі та застосуванні цих матеріалів. Бакіболи та інші наночастинки зараз виробляються в масових кількостях. Окрім фулеренів та вуглецевих нанотрубок, існує багато інших класів наночастинок, включаючи металеві (наприклад, залізо, платина, нікель), магнітні та полімерні наночастинки. Рисунок 1.1 класифікує наноструктуровані матеріали, включаючи наночастинки, з точки зору розмірів наноструктури, морфології, складу, однорідності та стану агломерації.

Наночастинки досягають розмірів до декількох десятків нанометрів: за розмірами вони нагадують великі комплекси білкових молекул. Однак вони відрізняються від білків своїм хімічним складом, формою, розміром,

щільністю, агрегацією, типом поверхні та різними фізико-хімічними (наприклад, магнітними, оптичними та електрохімічними) властивостями. На відміну від розчинних солей металів, елементи, що містяться в наночастинках, зазвичай перебувають у неіонізованій формі, а у випадку благородних металів – часто в нульовому ступені окислення. Хоча основний компонент наночастинок часто не іонізований, групи, прикріплені до їх поверхні, можуть дисоціювати. Отже, можна передбачити різний механізм поглинання різних наночастинок (та елементів, що містяться в них) клітинами організмів, як це відбувається у випадку іонів металів, що утворюються при дисоціації розчинних солей.

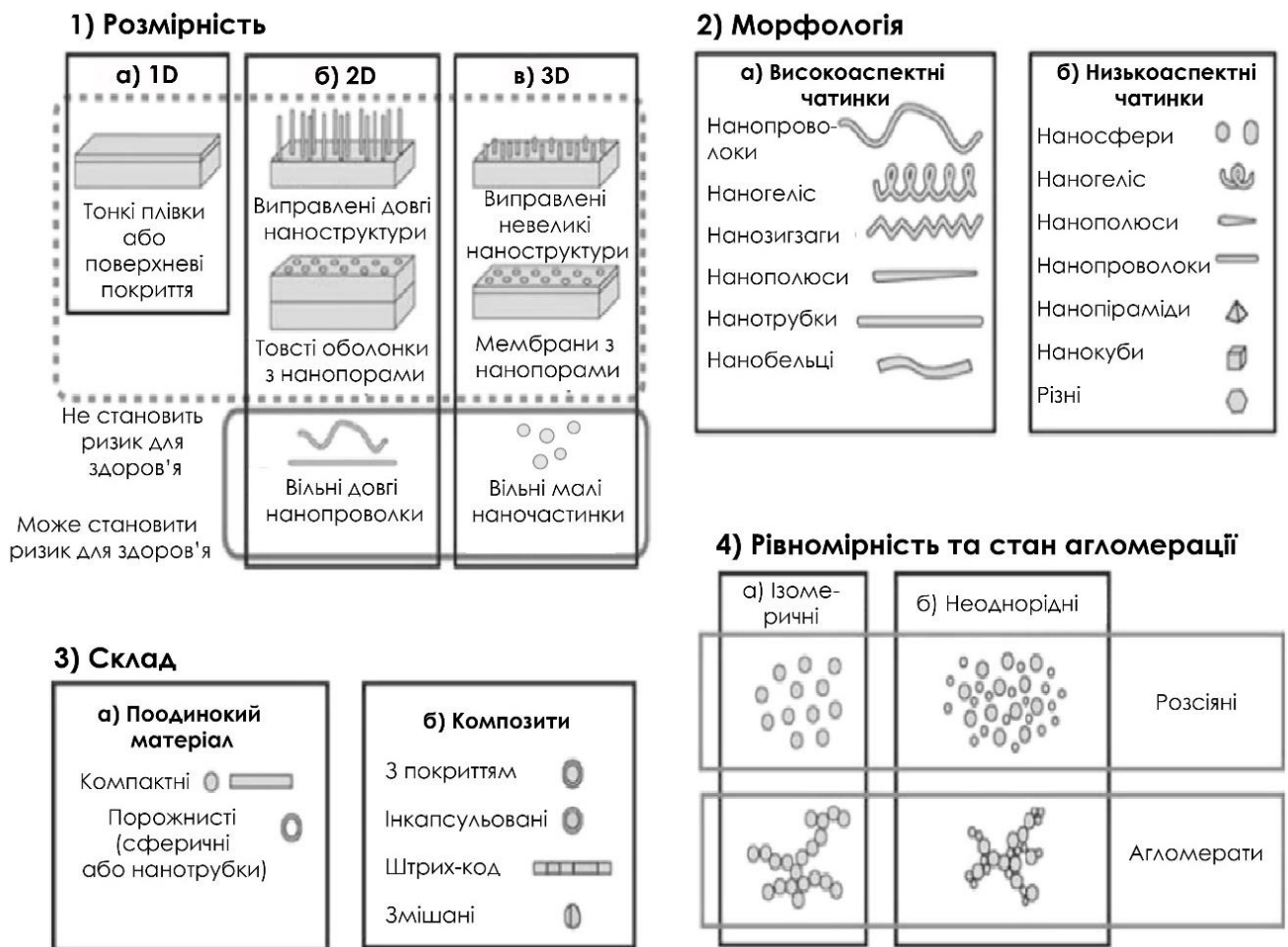


Рисунок 1.1. Класифікація наноструктурованих матеріалів з точки зору розмірів, морфології, складу, однорідності та стану агрегації наноструктури

1.2. Сучасне використання наночастинок

В даний час ми маємо два основних класи продуктів нанотехнологій: наноматеріали, закріплені на підкладці, і вільні наночастинок. Наносрібло, різні форми вуглецю, оксиду цинку, діоксиду титану та оксиду заліза складають більшість використовуваних наноматеріалів [16]. Наночастинок включаються до багатьох продуктів щоденного використання, наприклад наповнювачі, світлонепроникні речовини, каталізатори, фармацевтичні препарати, мастила, косметика, електронні пристрої та інші побутові прилади [17]. Великі компанії в розвинених країнах зацікавлені в впровадженні нанотехнологій, у тому числі спеціальних наночастинок, до своїх виробничих ліній.

Використання наночастинок у медичних процедурах також швидко розвивається, наприклад, внутрішньоклітинне маніпулювання магнітними наночастинок може запропонувати нову стратегію вивчення поляризованих клітин [18]. Магнітні наночастинок вже використовуються в діагностиці та молекулярній біології. У біології флуоресцентні наночастинок використовуються для маркування біомолекул та як контрастні речовини для візуалізації фізіологічних процесів у магнітно-резонансній томографії (МРТ).

Відомо, що наночастинок срібла мають антибактеріальні властивості [19]. Біоцидні властивості срібла використовувались протягом багатьох століть. Тому наночастинок срібла включаються в холодильники, щоб уникнути розростання сапрофітних бактерій та грибків. Як і наночастинок срібла, наночастинок міді також, як виявляється, пригнічують ріст мікроорганізмів, отже, нанобіоциди можуть стати ще дешевшими в найближчі кілька років [20]. Завдяки своїм стерилізуючим і протиобростаючим властивостям наночастинок діоксиду титану (TiO_2) використовуються для захисту скління. Наночастинок каталізують важливі процеси розкладання, сприяючи розщепленню органічних забруднювачів та запобігаючи утворенню бактеріальних мембран [21,22]. Багато доступних на ринку фарб містять такі

отруйні компоненти, як ізотіазолін-3-они, які стримують ріст цвілі та грибків [23]. У присутності нанокристалічних TiO_2 та ZnO , які активуються світлом, відбувається розпад ізотіазолін-3-онів. Однак з часом такі фарби можуть стати потенційними джерелами викидів наночастинок.

Наночастинки магнетиту мають як каталітичні, так і магнітні властивості [24], і вони знаходять застосування в біохімічних тестах (наприклад, ІФА). Ферофлюїдні наночастинки були представлені на ринку нещодавно, однак вони вже використовувались у кількох областях, таких як електротехнологія, акустика та біохімічний аналіз.

Наночастинки додають до сипучих матеріалів для покращення їх фізичних властивостей. Вуглецеві нанотрубки використовуються для зміцнення та контролю бетону. Також було встановлено, що ущільнення частинок кремнезему в бетоні можна покращити за допомогою нанокремнезему. Це призводить до ущільнення мікро- та наноструктури, що призводить до поліпшення механічних властивостей. Наночастинки гематиту (Fe_2O_3), додані до бетону, можуть збільшити його міцність і пропонують можливість контролю рівня напружень шляхом вимірювання електричного опору ділянки [25]. Вміщені в бетон наночастинки можуть потрапляти в повітря під час знесення та транспортування та зберігання, що ще не отримало належної оцінки ризику.

Нанонаука та наноінженерія можуть надати економічно вигідні варіанти відновлення забруднених підземних вод [26]. Наноматеріали, включаючи наночастинки, знаходять застосування в очищенні води – для зниження концентрації токсичних компонентів (наприклад, іонів металів, радіонуклідів, органічних та неорганічних сполук, а також бактерій та вірусів) [27]. Вуглецеві нанотрубки використовуються для видалення арсенату з води, а також інших токсичних металів, таких як Pb^{2+} , Cu^{2+} та Cd^{2+} [28]. Вони виявляють високу здатність до адсорбції свинцю і здатні видаляти такі хімічні речовини, як бісфенол А. Наночастинки магнетиту (Fe_3O_4), покриті

мезопористим діоксидом кремнію, можуть бути використані для видалення багатьох шкідливих речовин, що присутні в навколишньому середовищі, а також для біологічного відділення клітин та відновлення відходів.

Наночастинки заліза також можуть бути використані для очищення підземних вод від ПХБ (поліхлоровані біфеніли), хлорорганічних пестицидів та хлорованих органічних розчинників [29]. Насправді, поверхневі властивості наночастинок, такі як гідрофільність або гідрофобність, можуть посилити поділ багатьох забруднювачів. Каталітичні наночастинки, посилюючи швидкість хімічних реакцій, можуть мати значення для відновлення навколишнього середовища, оскільки наночастинки мають більшу площу поверхні, забезпечуючи таким чином більш високу каталітичну активність.

1.3. Загальні міркування прийняті до уваги при синтезі НЧОМ

Для виготовлення наноматеріалів використовують різноманітні фізичні та хімічні методи. Хімічні шляхи синтезу дозволяють синтезувати великі кількості наночастинок за короткі проміжки часу, з досить хорошим контролем розміру та форми [30]. Однак забруднення прекурсорами, використання токсичних розчинників та утворення небезпечних побічних продуктів є основними недоліками хімічного синтезу [31]. З іншого боку, фізичні методи синтезу, такі як напилення, стирання та піроліз, вимагають дорогого обладнання, є енергоємними (для підтримки високої температури та тиску) та дуже повільними. Ще одна проблема, з якою стикаються під час синтезу наноматеріалів – висока схильність до агломерації синтезованих матеріалів через їх велику поверхневу енергію. Для підтримання розміру наночастинок необхідні додаткові процедури, такі як додавання стабілізуючих агентів [32,33]. Зелений синтез НЧОМ здійснюється за допомогою прокаріотичних [34] або еукаріотичних [35] організмів (за участю мікроорганізмів, рослин та тварин) або їх частин, і може відбуватися внутрішньоклітинно [36] або позаклітинно [37]. Первинні та вторинні

метаболіти рослин використовуються для отримання НЧМ і НЧОМ, виконуючи цільове відновлення іонів металу, як показано на рисунку 1.2.

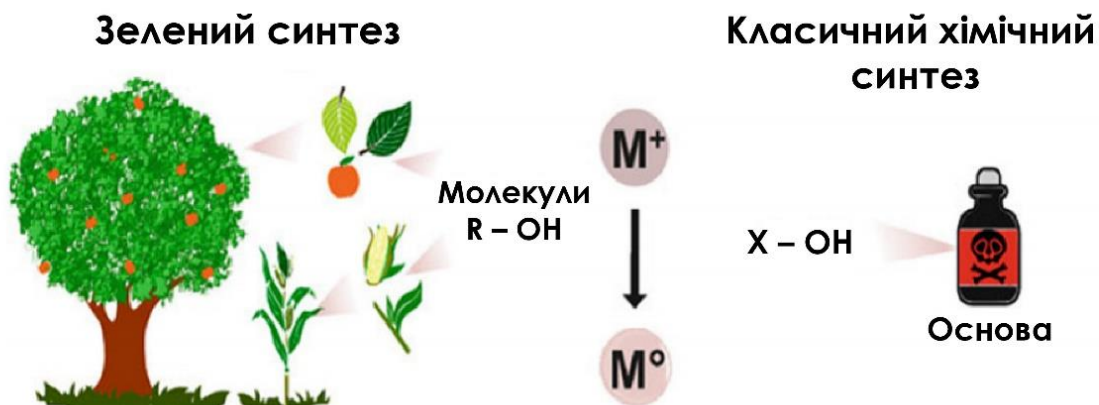
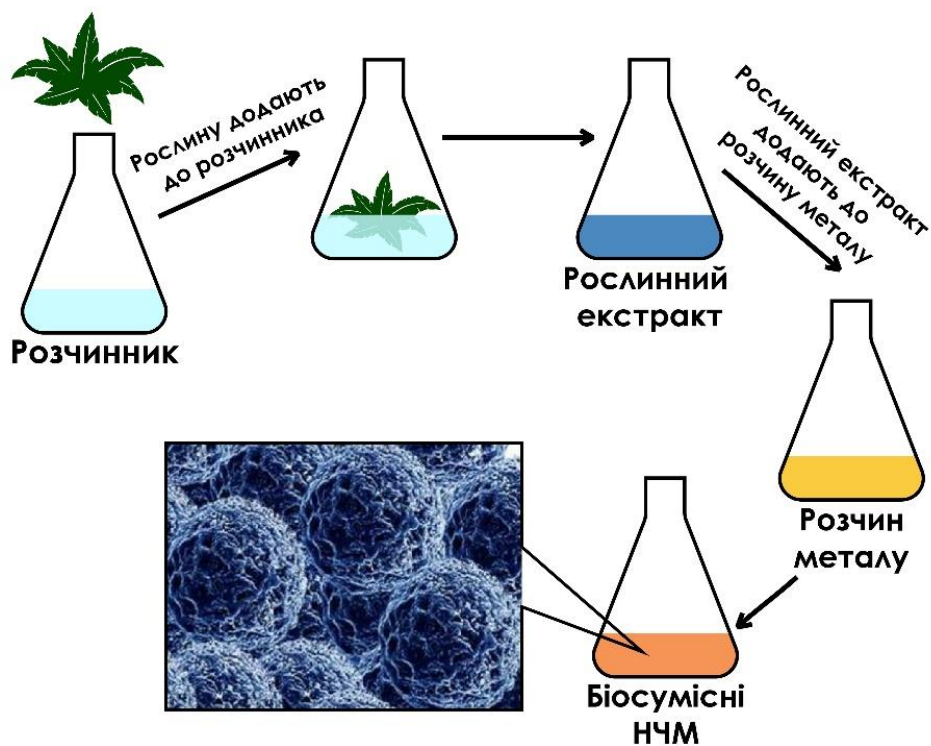


Рисунок 1.2. Схематичне пояснення двох основних підходів, що використовуються для синтезу НЧОМ: зелений та хімічний (класичний) синтез.

Вчені використовували екстракти органів/тканин або цілі організми [38,39] рослин для здійснення зеленого синтезу. Різні частини рослин, такі як листя, насіння, кора, коріння та плоди, є основою для виробництва нанооб'єктів з різними властивостями [40,41] (рис. 1.3).



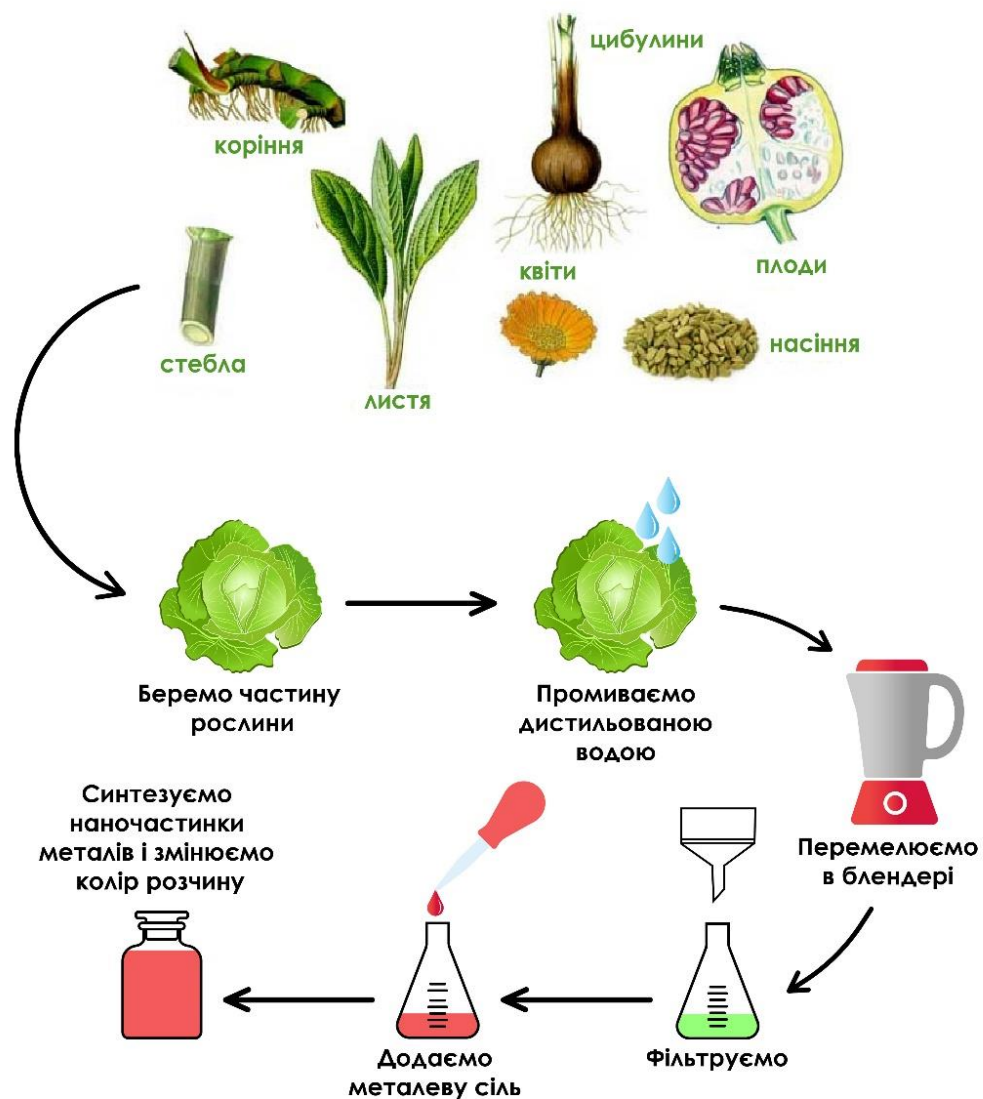


Рисунок 1.3. Схематичне зображення особливостей синтезу НЧМ з використанням рослинних екстрактів

Екстракт з різних частин рослин і видів у присутності солей металів призводить до отримання наночастинок різного розміру, форми, складу та активності, як показано на рисунку 1.4.

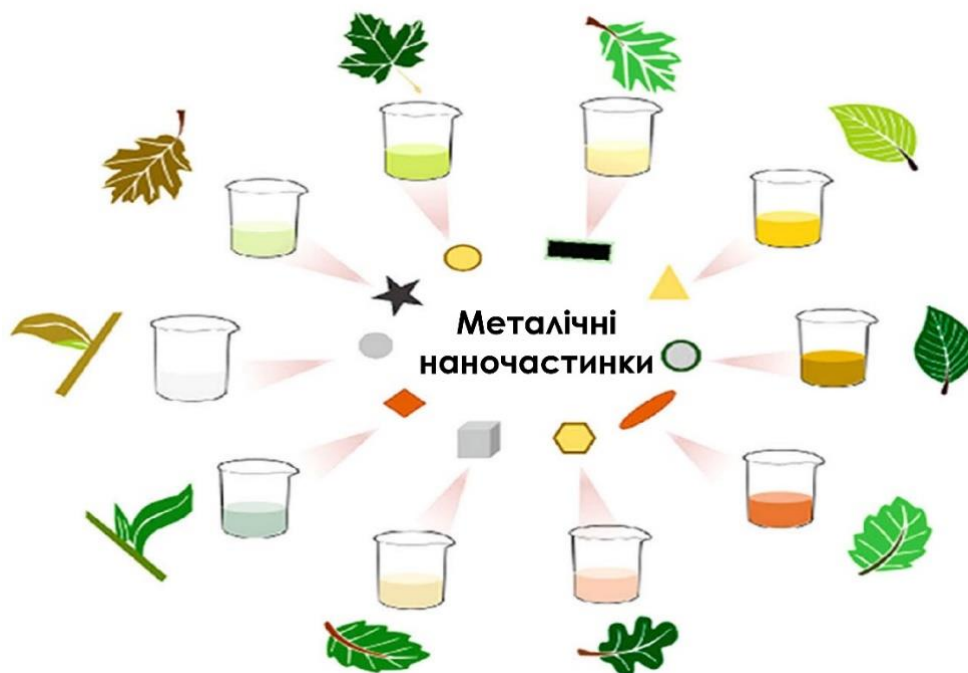


Рисунок 1.4. Зелений синтез НЧМ з використанням екстрактів, отриманих з листя різних видів рослин, що призводить до отримання структур з різним складом, формою та розмірами [41].

Перевага екстрактів листя рослин у тому, що вони діють як стабілізуючі та відновлюючі агенти, полегшує синтез наночастинок [42]. Біомедичні відновники присутні в різних концентраціях у різних типах екстрактів листя, тому склад екстракту листя має великий вплив на синтез наночастинок [43,44]. Терпеноїди, флавонони, кетони, аміди, альдегіди та карбонові кислоти є основними фітохімікатами, що беруть участь у синтезі наночастинок [45].

Фітохімікати рослинного екстракту відповідають за відновлення металу. Кисень, що виробляється або розкладом фітохімікатів, або атмосферою, пов'язує відновлені іони металів. Електростатичне притягання зв'язує іони оксидів металів між собою і призводить до утворення наночастинок. Вони стабілізуються фітохімікатами, що перешкоджають агломерації між ними.

1.4. Стабілізація та функціоналізація за допомогою біорозкладаних полімерів та ферментів

Висока хімічна активність із покращеною поверхнею сконструйованих наночастинок обумовлена головним чином несприятливими інтенсивними та переважно незворотними операціями. Зменшення питомої поверхні та вільної міжфазної енергії можна досягти агрегацією, тим самим мінімізуючи реакційну здатність частинок (рисунок 1.5) [46], тому принципово важливим є підвищення стабільності наночастинок під час зберігання, транспортування та загального життєвого циклу. Більшість методів стабілізації включають молекули диспергуючих речовин, такі як поверхнево-активні речовини або поліелектроліти, які не тільки модифікують хімію та фізику поверхні наночастинок, але й створюють величезний потік відходів, оскільки вони займають суттєву (більше 50%) частину системи масових часток наночастинок [47]. Отже, існує необхідність знайти екологічно безпечні проходи стабілізації та функціоналізації, а також біологічно зручні для запобігання забрудненню та протидії впливу на навколишнє середовище, тобто неімуногенні, нетоксичні та гідрофільні стабілізуючі агенти. Різні стабілізуючі агенти використовуються для запобігання агрегації наночастинок і одночасно функціоналізації частинок для бажаної реалізації [48-50]. Однак звичайні умови гострої реакції та токсичні хімічні речовини можуть бути непридатними для біологічного та біохімічного здійснення [51]. В даний час існує безліч «зелених стабілізуючих речовин», таких як поліфеноли, ферменти, лимонна кислота, вітаміни (В, С, D і К), діоксид кремнію, який має здатність стабілізувати та функціонувати НЧОМ без негативних наслідків на навколишнє середовище та біосинтез.

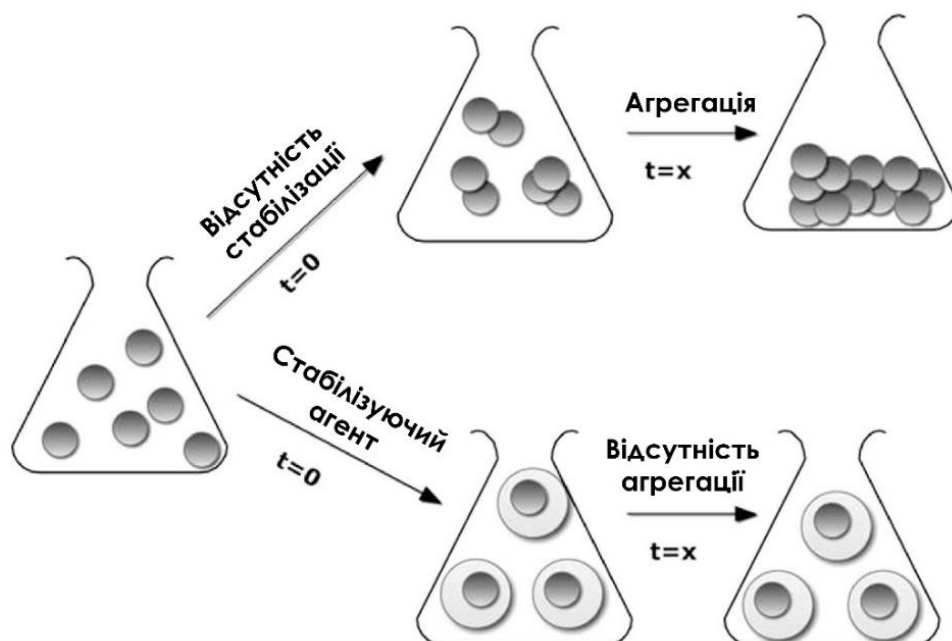


Рисунок 1.5. Схема агрегації наночастинок у присутності та відсутності стабілізуючих агентів

1.5. Фізичні властивості оксидів заліза

Нижче представлений огляд наявних літературних даних за різними оксидним сполукам заліза.

α -Fe₂O₃, гематит. Широко поширений мінерал зі структурою корунду. Колір варіюється від криваво-червоного (дисперсний) до чорного (крупнокристалічний). Є найбільш термодинамічно стабільним оксидом заліза при нормальних умовах. Належить до тригональної сингонії (R-3c). Параметри комірки: $a = 0.5034$ нм і $c = 1.375$ нм ($a = 0.5427$ нм, $\alpha = 55.3^\circ$ – параметри ромбоєдричної осередки) [52]. Має гексагональну щільну упаковку (ГПУ) аніонів кисню, де катіони Fe³⁺ займають 2/3 октапустот (рис. 1.6а).

Fe₃O₄, магнетит. Мінерал чорного кольору зі структурою зверненої шпінелі (Fe³⁺)_{tet}[Fe²⁺, Fe³⁺]_{oct}O₄. Належить до кубічної сингонії (Fd-3m). Має кубічну щільну упаковку (КПУ) з 32 аніонів кисню (параметр комірки $a = 0.8396$ нм), де половину октапустот (16) займають іони Fe²⁺ і Fe³⁺, а 1/8 тетрапустот (8) зайнята Fe³⁺ (рис. 1.6б).

γ -Fe₂O₃, маггеміт. Мінерал ізоструктурний магнетиту, що містить частку катіонних вакансій. Спостерігаються кольори від коричневого до цегляно-червоного. Має КПУ з 32 аніонів кисню, де половину октаедрот (16) займають вакансії і катіони Fe³⁺, а 1/8 тетраедрот (8) зайняті іонами Fe³⁺ (рис. 1.6в). Залежно від ступеня упорядкування вакансій виділяють три типи структури: 1) кубічна вакансійно-розупорядкована (Fd-3m); 2) кубічна частково впорядкована (P₄32 і / або P₄32, a = 0.8351 нм); 3) тетрагон з повним упорядкуванням вакансій (P₄2₁2, a = 0.8349 і c = 2.4996 нм) [53].

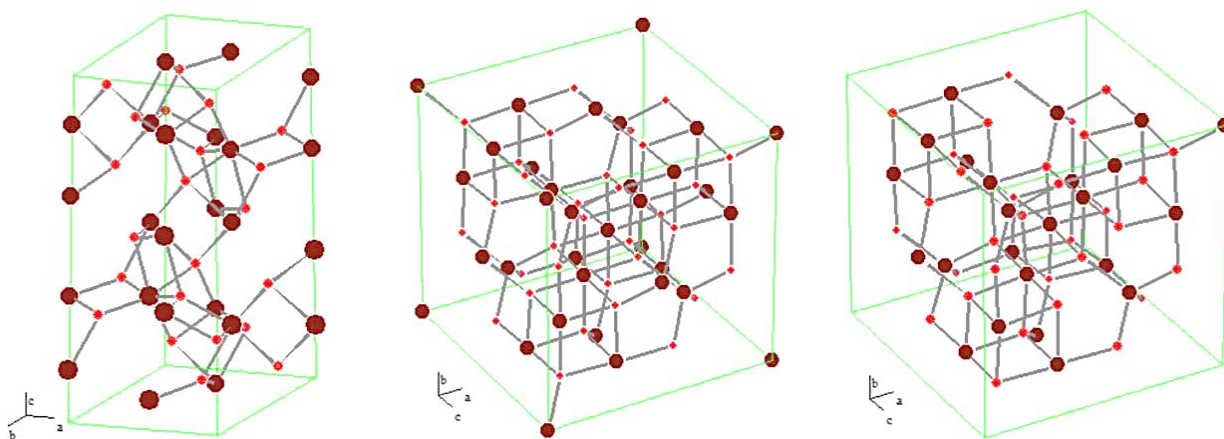


Рисунок 1.6. Зображення структур найбільш поширених оксидів заліза: а) гематиту, б) магнетиту і в) маггеміта. Маленькі кульки – аніони кисню, великі – катіони заліза

1.6. Порівняння класичної хімії та зеленої хімії для синтезу НЧОМ

Для синтезу наночастинок напівпровідників та перехідних металів використовують різні стратегії. Найголовнішими серед них є хімічні методи через їх властиву перевагу у виробництві великих кількостей наночастинок за відносно короткий час з досить хорошим контролем розподілу за розміром. Більше того, при хімічному синтезі може бути реалізована різноманітна форма частинок шляхом регулювання концентрації хімічних речовин, що реагують, та контролю реакційного середовища [54]. Сучасні хімічні методи синтезу наночастинок є досить енергоємними, використовують отруйні хімічні

речовини, як правило, застарілі, дорогі, неефективні та утворюють небезпечні відходи, що не тільки створює значний ризик для навколишнього середовища, але й перешкоджає їх використанню в біомедичних цілях.

«Зелений синтез» необхідний, щоб уникнути виробництва небажаних або шкідливих побічних продуктів шляхом створення надійних, стійких та екологічно чистих процедур синтезу. Для досягнення цієї мети важливим є використання ідеальних систем розчинників та природних ресурсів (таких як органічні системи). Зелений синтез металевих наночастинок може бути реалізований за допомогою різних біологічних матеріалів (наприклад, бактерій, грибів, водоростей та рослинних екстрактів). Серед доступних зелених методів синтезу наночастинок металу / оксиду металу використання рослинних екстрактів є досить простим процесом отримання наночастинок у великих масштабах. Ці продукти відомі в сукупності як біогенні наночастинки (рис. 1.7).

У глобальних зусиллях щодо зменшення утворюваних небезпечних відходів «зелена хімія» та хімічні процеси поступово інтегруються до сучасних розробок науки та промисловості. Впровадження цих стійких процесів має прийняти 12 основних принципів зеленої хімії (рис. 1.8). Ці принципи спрямовані на мінімізацію використання небезпечних продуктів та максимізацію ефективності хімічних процесів. Отже, будь-який синтетичний шлях або хімічний процес повинен враховувати ці принципи, використовуючи екологічно безпечні розчинники та нетоксичні хімікати [10].



Рисунок 1.7. Основні переваги методів зеленого синтезу

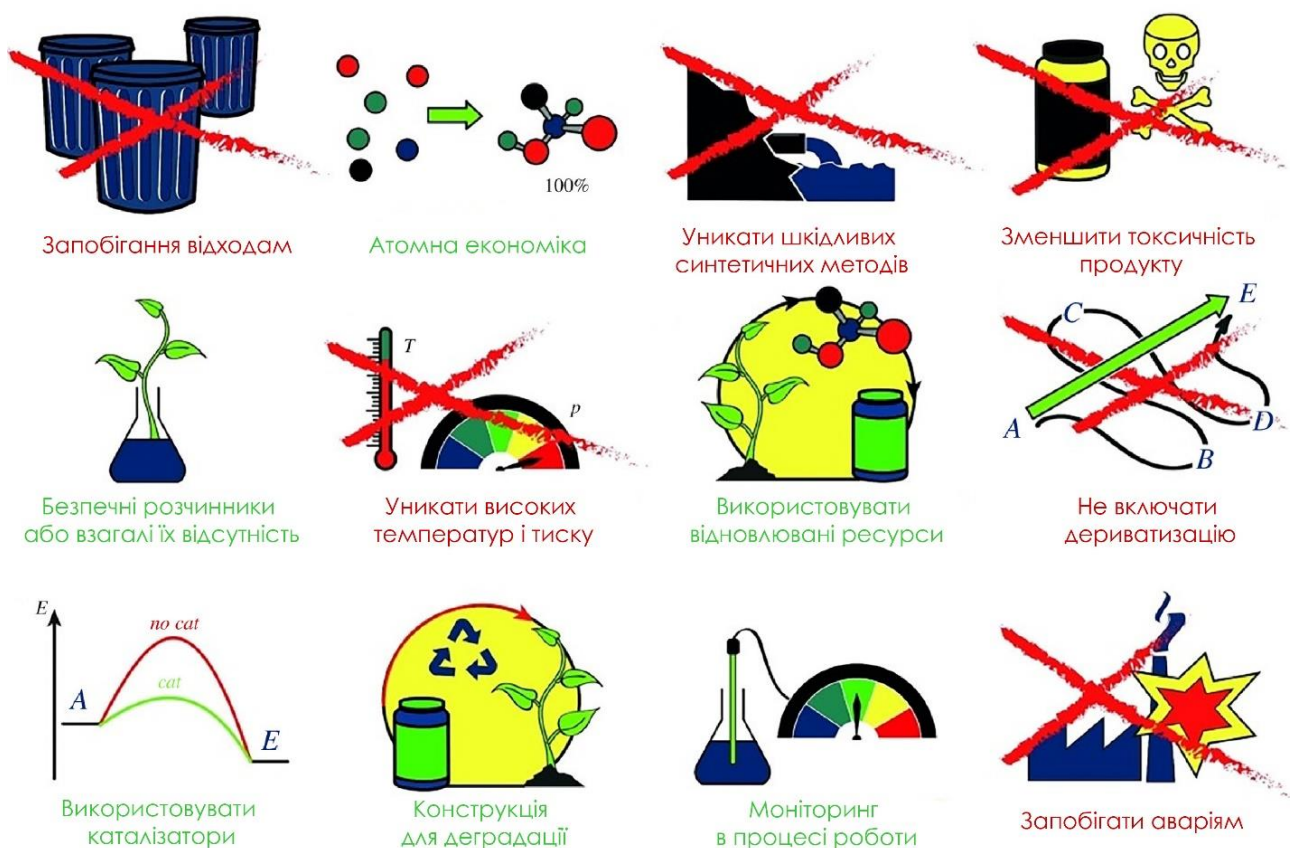


Рисунок 1.8. Дванадцять основних принципів зеленої хімії

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ

2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин

Хоча за допомогою хімічних та фізичних методів можна успішно синтезувати чисті, чітко визначені наночастинки, вони є досить дорогими та потенційно небезпечними для навколишнього середовища. Використання біологічних організмів, таких як рослинний екстракт або рослинна біомаса, може стати альтернативою хімічним та фізичним методам виробництва наночастинок екологічно чистим способом.

У зеленій нанотехнології рослини використовуються завдяки їх нетоксичним хімічним складовим та природним матеріалам. Зелена нанотехнологія допомагає усунути або мінімізувати використання та утворення шкідливих забруднюючих речовин при синтезі наноматеріалів. У світі існує майже 300 000 видів рослин, які перетворюють енергію сонячного світла в органічну хімічну енергію у вигляді вуглеводів за допомогою фотосинтезу. Перевага екстрактів листя рослин у тому, що вони діють як стабілізуючі та відновлюючі агенти, що сприяє синтезу наночастинок. Різноманітні метаболіти рослини, що включають терпеноїди, поліфеноли, флаваноїди, цукри, алкалоїди, фенольні кислоти і білки, грають важливу роль в біовідновленні іонів металу. Електростатичне притягання зв'язує іони оксидів металів між собою і призводить до утворення наночастинок. Вони стабілізуються фітохімікатами, що перешкоджають агломерації між ними. Приклади основних типів з'єднань, здатних відновлювати іони металу, наведені на рис. 1.9.

Цікаво, що морфологічні параметри наночастинок (наприклад, розмір і форма) можуть модулюватися шляхом варіювання концентрацій хімічних речовин та умов реакції (наприклад, температури та рН).

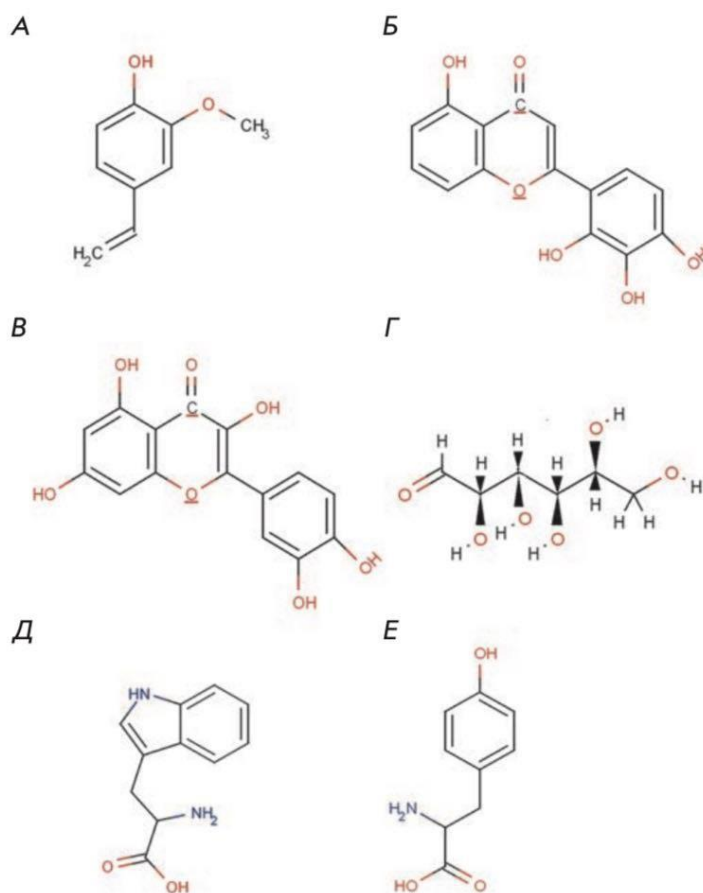


Рисунок 1.9. Основні типи рослинних метаболітів, що беруть участь в синтезі металевих наночастинок: А – терпеноїди (евгенол); Б, В – флавоноїди (лютеолін (Б), кверцетин (В)); Г – відновлююча гексоза з відкритою формою ланцюга; Д, Е – амінокислоти (триптофан (Д), тирозин (Е)).

Для досліджу ми обрали листя білокачанної капусти, оскільки вона є важливим джерелом антиоксидантів. За допомогою електророзпилювальної іонізації Фур'є-іонної циклотронної резонансної мас-спектрометрії було визначено якісний склад водного екстракту листя рослини. Основними групами антиоксидантів, виявлених у капусті, були: аскорбінова та дегідроаскорбінова кислоти (вітамін С), піридоксин та піридоксамін (вітамін В₆), нікотинамід та ніотинова кислота (вітамін В₃), пантотенова кислота (вітамін В₅); флавоноїди (артеметин, бетанідин, бутеїн / нарінгенін халкон, халкон, ціанідин, еквол, флавіон, гідроксифлавіон, кемпферол / лютеолін, мальвідин, нарінгенін / тетрагідрохалкон, нобілетин, пеларгонідин,

пурпурогіталін); фенольні кислоти (бензойна, кавова, корична, кумарова / гідроксикорична, диметоксибензойна, галлова / тригідроксибезойна, фенілоцтова, розмаринова, сиригична, ванілова та вератринова) [55].

2.2. Приготування вихідних речовин та методика експерименту

Для приготування розчинів вихідних речовин використовували листя капусти, розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та дистильовану воду.

Здорове листя молодої білокачанної капусти промивали під проточною водопровідною водою для видалення пилу. Потім листя тричі промивали дистильованою водою і подрібнювали в кухонному блендері до 0,1 мм. Після цього подрібнену наважку масою 100 г заливали дистильованою водою в співвідношенні 1:1 і відстоювали при кімнатній температурі протягом години. Після відстоювання екстракт фільтрували.

Далі готували серію розчинів з різними об'ємними співвідношеннями води/рослинного екстракту та ферум (III) нітрату ($C = 1,045$ моль/л)

- I. 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 10 мл дистильованої H_2O (розчин 1);
- II. 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 10 мл рослинного екстракту (розчин 2);
- III. 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20 мл рослинного екстракту (розчин 3);
- IV. 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 30 мл рослинного екстракту (розчин 4);
- V. 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 50 мл рослинного екстракту (розчин 5).

Потім отримані розчини жовто-коричневого кольору упарювали до сухого залишку на лабораторній нагрівальній плитці при температурі $\sim 200^\circ\text{C}$. Після охолодження отримані сухі залишки перетирали в ступці. В результаті було одержано порошки в наступних кількостях:

- I. $m_1 = 1,206$ г;
- II. $m_2 = 1,232$ г;
- III. $m_3 = 1,359$ г;
- IV. $m_4 = 1,100$ г;
- V. $m_5 = 1,012$ г.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

3.1. Вивчення процесу термічного розкладу ферум (III) нітрату

Термічне розкладання нітрату заліза – це складний процес, який має механізм, відмінний від того, що описує розклад інших тривалентних елементів. Термоліз починається з послідовної конденсації 4 моль вихідного мономеру, що супроводжується втратою 4 моль азотної кислоти. При більш високій температурі гідролітичні процеси продовжуються з поступовим виведенням азотної кислоти з утворенням тетрамеру і димерного оксигідроксиду заліза $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$. Після повного зневоднення оксигідроксид руйнується, залишаючи за собою 2 моль Fe_2O_3 .

Дослідження термічної стабільності нонагідрату нітрату заліза проводили за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГ), а також ізотермічних гравіметричних вимірювань [56].

Було використано частково зневоднений нітрат заліза, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приготований сушінням нонагідрату при кімнатній температурі над P_4O_{10} . Безпосереднє нагрівання зневодненої сполуки призвело до втрати маси 79,87%, що підтверджує кількість води (розраховане значення 81,0%). Це свідчить про те, що в процесі конденсації бере участь щонайменше 4 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На першій стадії дегідратації відбувається поетапне заміщення трьох молекул води у внутрішній координаційній оболонці нітратними групами з утворенням діакватринітрато (V) дигідрату заліза. Припустимо, що вихідний кластер містить 4 моль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що відповідатиме елімінації 16 молей вільно зв'язаної води (розрах. 20,58%; експ. 20,58%). До цього моменту утворюється $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, і не буде відбуватися взаємодія між окремими молекулами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

На другій стадії видалається 4 моль HNO_3 , що відповідає загальній втраті маси: розр. 38,58%; експ. 38,54%. Видалення HNO_3 призводить до створення кисневих містків між атомами заліза, що змушує $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

конденсуватися до димерної, тримерної і, нарешті, до тетрамерної структури $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4$.

Одночасно руйнується вся система водневих зв'язків, оскільки вода використовується для утворення HNO_3 . При більш високій температурі гідролітичні процеси тривають всередині тетрамерної структури, з подальшим виведенням азоту та води у вигляді азотної кислоти. Видалення азотної кислоти призводить до заміщення OH -груп на всі NO_3^- . Втрати маси відповідають двом моль HNO_3 на кожній стадії гідролізу тетрамеру, проміжний оксинітрат повинен мати склад $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для того, щоб проілюструвати весь процес, послідовне заміщення груп NO_3^- схематично показано на рис. 3.1.

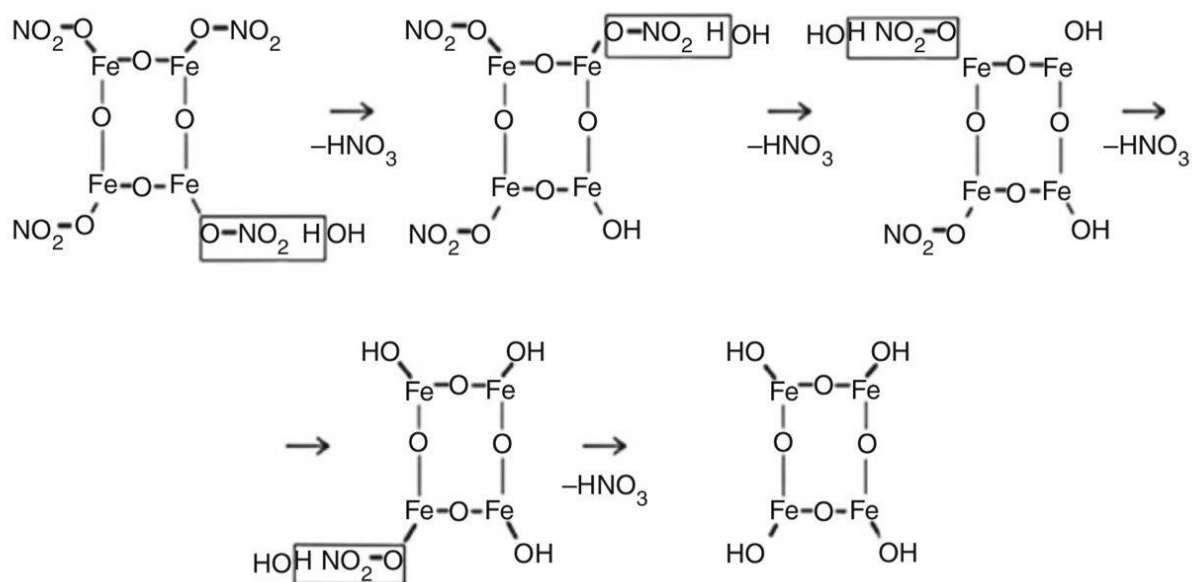


Рисунок 3.1. Схема гідролітичного заміщення OH^- груп аніонами NO_3^-

Після завершення денітрифікації залишився лише тетраядерний скелет $\text{Fe}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$. Нарешті, цей циклічний оксигідроксид втрачає 2 моль води, що залишилася, і більше не виділяються леткі продукти. Отриманий нестійкий димер оксиду заліза руйнується, залишаючи за собою 2 моль Fe_2O_3 . Таким чином, розкладання гексагідрату нітрату заліза можна описати рівнянням:



3.2. Вивчення термічної поведінки сухого залишку після упарювання ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$)

На рис. 3.2 представлено термограму сухого залишку після упарювання розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білокачанної капусти ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$). Диференційний термічний аналіз (ДТА) і термогравіметрію (ТГ) зразка проводився на порошках, які не піддавалися попередньо нагріванню. У діапазоні температур 75 – 125°C спостерігається широкий екзотермічний пік. Даному ефекту відповідає зниження маси зразка, що пов'язано з випаровуванням летких компонентів – залишків незв'язаної води, адсорбованого вуглекислого газу. Залишкова маса була прийнята за базове значення. Екзотермічний ефект при температурі 347 – 350°C, що відзначається на всіх термограмах, відповідає процесу росту кристалітів однієї з фаз зразка. Тобто в цьому температурному інтервалі відбувається фазовий перехід $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, який супроводжується рекристалізацією однодомених зерен із середнім розміром 20 нм.

Сильний екзотермічний ефект, що спостерігається при 600 – 675°C, пов'язаний з рядом процесів. Певний внесок вносять окиснення магнетиту, а також рекристалізація більших зерен і спікання частинок порошку між собою. Це підтверджується тим, що після вилучення з печі термічного аналізатора, зразок мав вигляд спеченого, але порівняно крихкого моноліту червоного кольору, практично не володів феррімагнітними властивостями.

Окиснення магнетиту в гематит відбувається, як правило, в два етапи з утворенням проміжного маггеміту [57]. На перебіг і температурний режим даного процесу істотно впливає розмір часток і метод їх отримання [58]. Окиснення зразка реєструється по збільшенню його маси і починається в діапазоні температур 150 – 600°C. Варто зазначити, збільшення маси в даному температурному діапазоні відбувається приблизно на 20 %, що підтверджує присутність магнетиту у вихідному сухому залишку та узгоджується з результатами фазового аналізу. Як стверджують автори роботи [59],

розкладання магнетиту відбувається по площинах проростання $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і супроводжується зміною об'єму кристалічної решітки, що приводить до зростання мікронапруг в магнетиті.

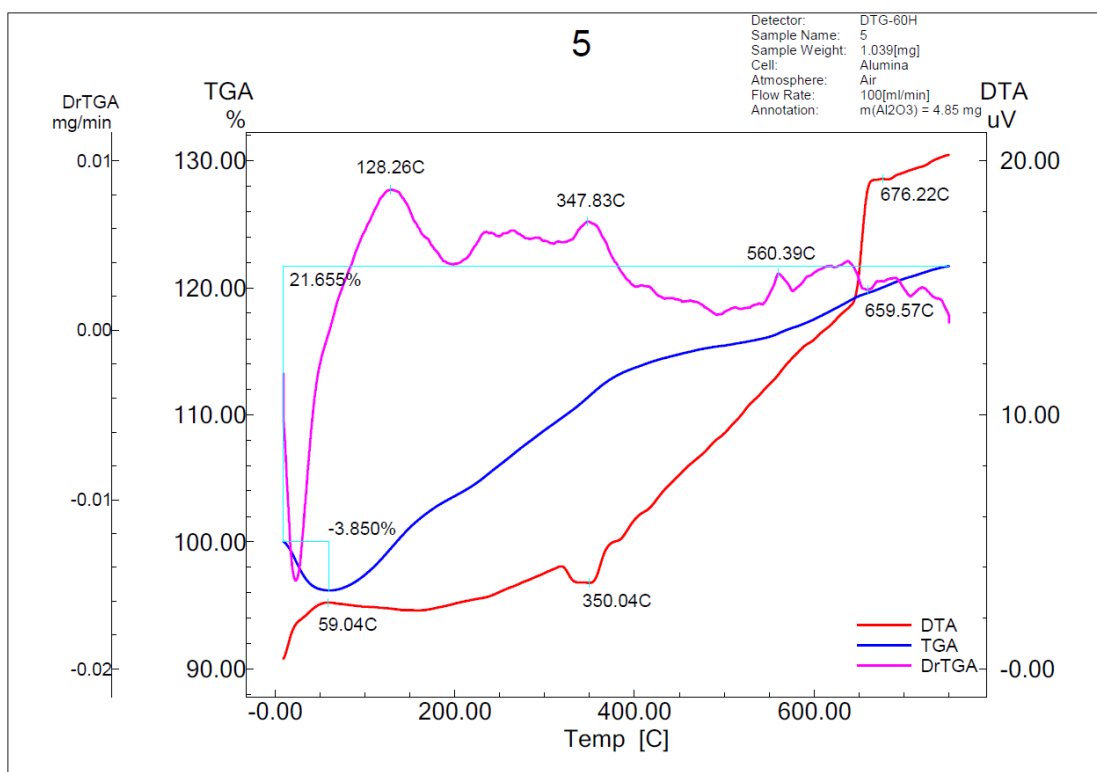


Рисунок 3.2. Термограма сухого залишку після упарювання
($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$).

3.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження сухого залишку після упарювання

Результати вимірювань ІЧ-спектрів наномагнетита наведені на рис. 3.3.

У ближній області спектру спостерігається широка смуга поглинання поблизу $3500\text{-}3490\text{ cm}^{-1}$, що відноситься до валентних коливань пов'язаних ОН-груп. Присутність подібних груп є непрямим свідченням високої активності поверхні наночастинок, що виявляється в них при великих значеннях відношення поверхні до об'єму. У цьому випадку на поверхні частинок утворюється велика кількість вільних зв'язків і атоми, такі, як Fe і O в наномагнетиті, з великою ймовірністю могли адсорбувати зі свого оточення

іони OH^- і H^+ , в результаті чого і утворилася поверхня, збагачена активними OH групами.

Поряд з валентними коливаннями пов'язаних OH -груп, в спектрі наномагнетиту проявляється смуга поглинання при 1630 см^{-1} , що відноситься до деформаційних ножничних коливань залишків води $\delta(\text{HOH})$. Також спостерігається смуга поглинання близько 1390 см^{-1} , яку асоціюють з коливаннями радикального кластеру $-\text{NO}_3$.

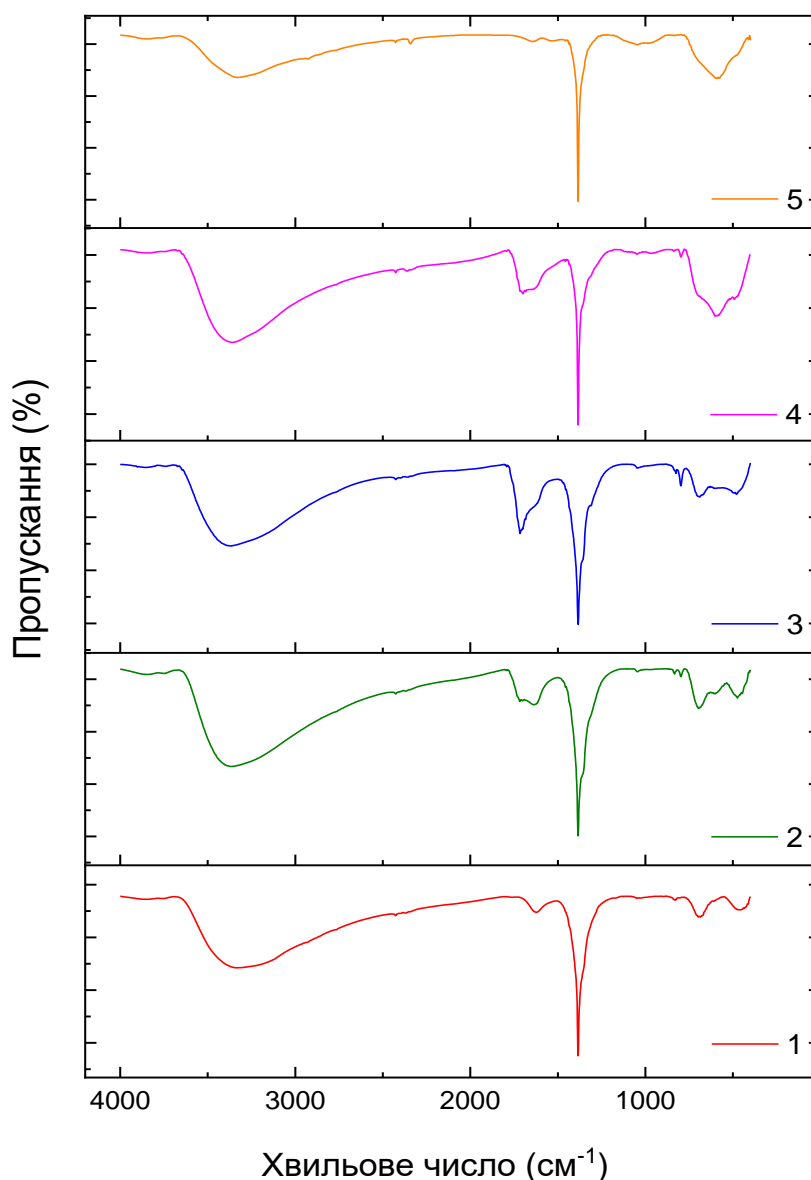


Рисунок 3.3. Результати вимірювань ІЧ-спектрів сухого залишку після упарювання

3.4. ІЧ-спектроскопічне дослідження шихти після прожарювання

Прожарювання сухого залишку після упарювання відбувалося при температурі 650°C з ізотермічною витримкою впродовж 5 годин.

Результати вимірювань ІЧ-спектрів зразків після прожарювання наведені на рис. 3.4. Як видно з рисунку спектр $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представлений характерним дублетом вузьких і зближених по частоті інтенсивних смуг ν_1 та ν_2 (550 і 470 cm^{-1}).

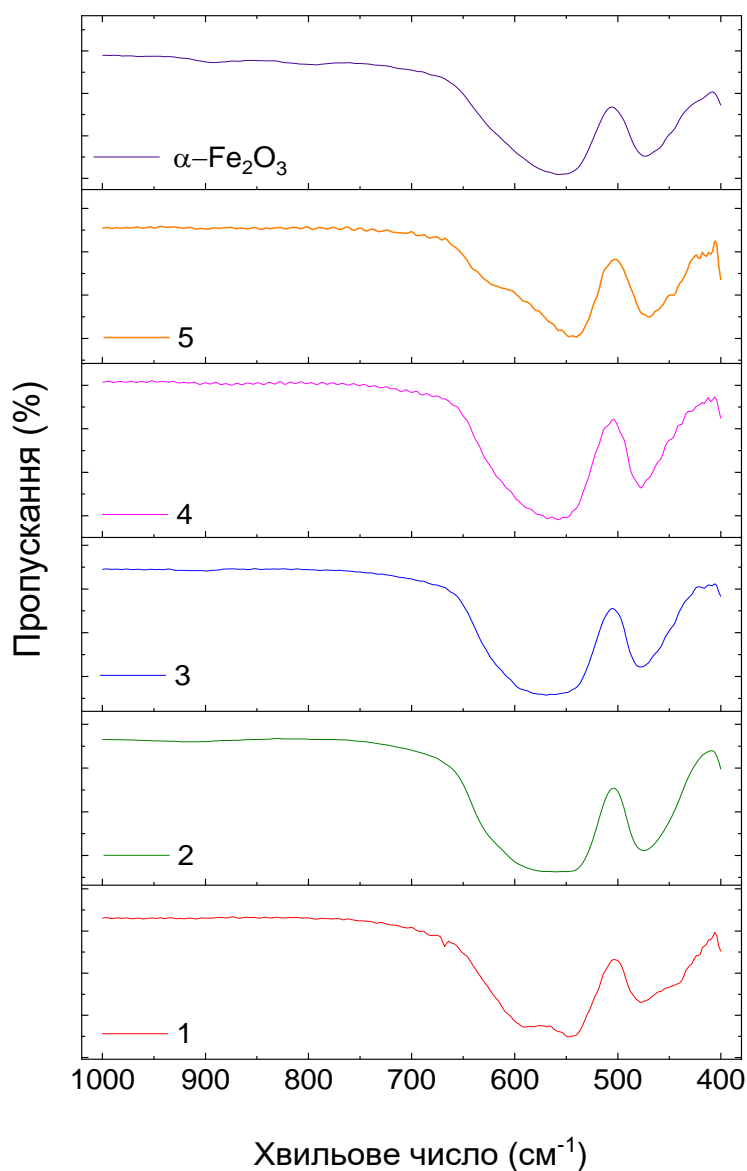


Рисунок 3.4. ІЧ-спектр шихти після ізотермічної витримки при 650 °C

У далекій області спектрів ($\sim 800-400 \text{ см}^{-1}$), спостерігаються дві широкі смуги поглинання поблизу 590 і 450 см^{-1} , асоційовані з коливаннями ґратки Fe-O-зв'язків в тетраедральних і октаедральних позиціях Fe_3O_4 , відповідно. Таке віднесення смуг є відповідним до [60], де дві смуги при 580 і 400 см^{-1} приписуються коливальним модам Fe-O в катіонних підґратках магнетиту. Що стосується першого зразку, в цій же області спектра спостерігаються невеликі максимуми при 470 і 650 см^{-1} , які вказують на присутність в складі наномагнетиту оксидів заліза Fe_2O_3 – α -гематиту і протогематиту, до яких магнетит повільно окислюється навіть при кімнатній температурі.

3.5 Вивчення фазового складу сухого залишку після упарювання

Вивчення фазового складу сухого залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату проводилося методом порошкової рентгенівської дифракції. Загалом, слід відмітити, що зразки виявилися рентгеноаморфними, що утруднювало фазовий аналіз. Ґрунтуючись на результатах термічного аналізу та ІЧ спектроскопії встановлено, що порошок після упарювання розчину нітрату заліза являв собою суміш оксогідроксиду заліза, магнетиту та гематиту. Присутність магнетиту підтверджується даними термічного аналізу, які вказують на зростання маси зразка в процесі нагріву до високої температури (рис. 3.5-3.6).

Фазовий склад залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату з екстрактом білокачанної капусти ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$) практично не відрізняється від складу залишку після упарювання розчину нітрату заліза. Проте чітко помітно, що присутність органічних редукувальних речовин, які входять до складу екстракту, сприяють формуванню наночастинок оксиду заліза меншого розміру, оскільки рефлекси на дифрактограмі стають помітно ширшими (рис. 3.7).

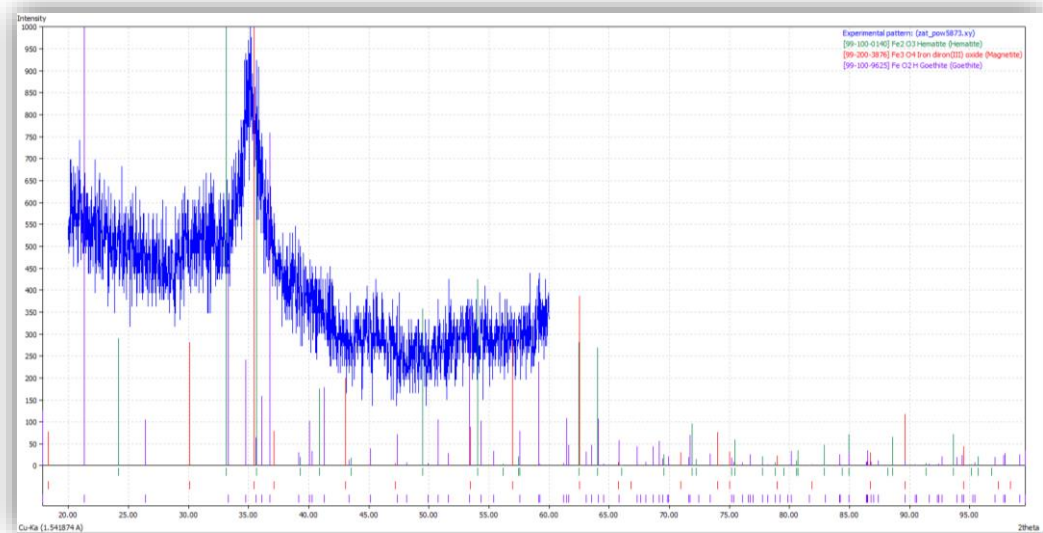


Рисунок 3.5. Результати фазового аналізу сухого залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату.

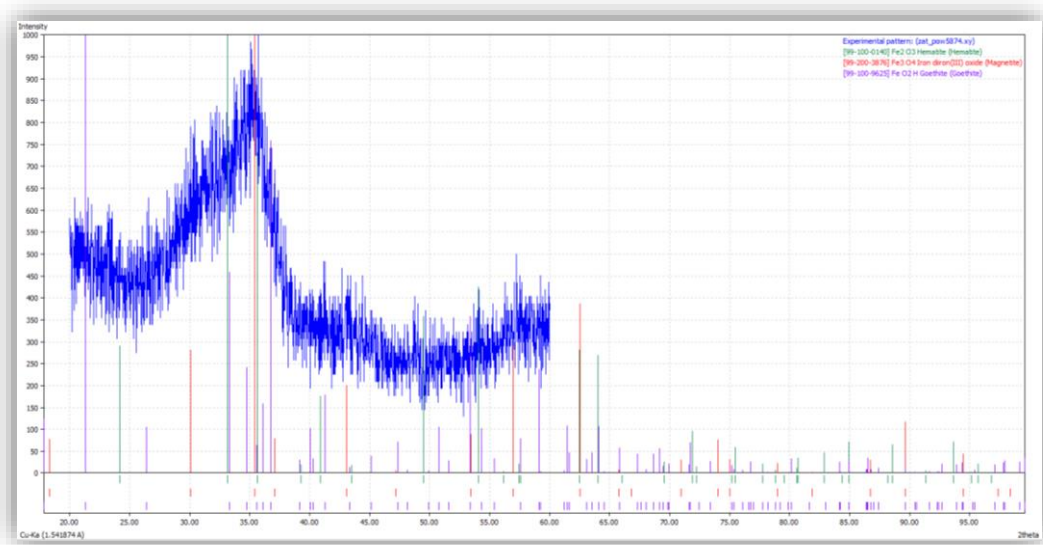


Рисунок 3.6. Результати фазового аналізу сухого залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білокачанної капусти ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$).

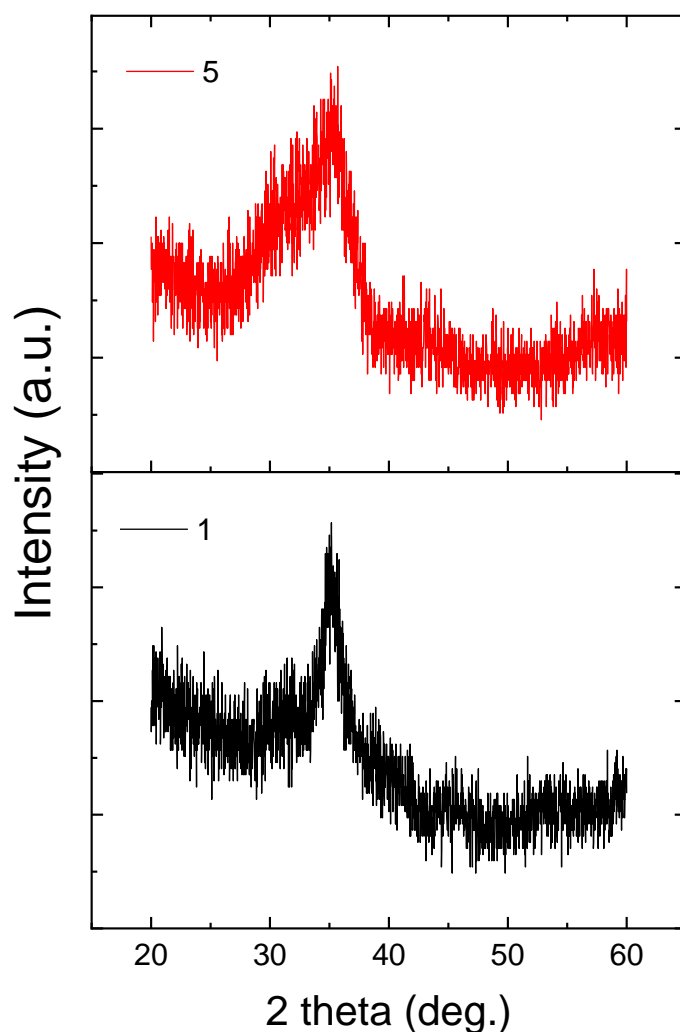


Рисунок 3.7. Дифрактограми залишків після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату з екстрактом білокачанної капусти ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$) (5) та без екстракту (1).

3.6. Вивчення фазового складу сухого залишку після прожарювання

Згідно з даними фазового аналізу склад порошку після прожарювання при 650 °C впродовж 5 годин в залежності від різного співвідношення $V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}}$ відповідає фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pdf-2 card # 99-100-0140) червоного кольору. Зразки характеризуються хорошим ступенем кристалічності. При збільшенні об'єму доданого екстракту спостерігається несуттєве зменшення розмірів частинок, приблизно на 7 % з 101 нм (зразок 2, 3) до 94 нм (зразок 4).

Присутність органічних компонентів екстракту є визначальним фактором при формуванні та стабілізації наночастинок оксиду заліза.

ВИСНОВКИ

1. Щоб економічно ефективно конкурувати з наночастинками, отриманими фізичними та хімічними методами, слід масштабувати методи виробництва наночастинок з використанням рослинного матеріалу і розробити схеми для зниження витрат при їх синтезі. При використанні хімічного синтезу собівартість наночастинок визначається в основному вартістю солей металів і відновників. У разі «зеленого» синтезу основні витрати будуть визначатися тільки вартістю солей металів, оскільки відновниками можуть слугувати рослинні відходи харчової промисловості. Більш того, можна розраховувати, що компанії, зайняті в харчовому секторі промисловості і зацікавлені в утилізації цих відходів, можуть частково оплатити виробництво наночастинок. Ця обставина додатково підкреслює екологічні переваги використання «зеленого» синтезу перед традиційними методами виробництва наночастинок.
2. За результатами диференційного термічного аналізу сухого залишку після упарювання розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білокачанної капусти було зафіксовано $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
3. Згідно результатів рентгенофазного аналізу залишок після упарювання являв собою суміш оксогідроксиду заліза, магнетиту та гематиту.
4. Упарювання в присутності рослинного екстракту сприяє формуванню наночастинок оксиду заліза меншого розміру, на відміну від зразка одержаного без додавання екстракту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Макаров В. В., Лав А., Синицына О. В., Макарова С. С., Яминский И. В., Тальянский М. Э., Калинина Н. О. «Зеленые» нанотехнологии: синтез металлических наночастиц с использованием растений. // *Acta Naturae*. – 2014. – Т. 6. – № 20. – С. 2-3.
2. C. P. Devatha, A. K. Thalla, S. Y. Katte, *J Cleaner Production*, 2016, 139, 1425–1435.
3. Govindaraju K., Khaleel Basha S., Ganesh Kumar V., Singaravelu G. // *J. Materials Sci.* 2008. V. 43. P. 5115–5122.
4. Scarano G., Morelli E. // *Biometals*. 2002. V. 15. № 2. P. 145–151.
5. Scarano G., Morelli E. // *Plant Sci.* 2003. V. 165. P. 803–810.
6. Lengke M.F., Fleet M.E., Southam G. // *Langmuir*. 2007. V. 23. № 5. P. 2694–2699.
7. Kowshik M., Deshmukh N., Vogel W., Urban J., Kulkarni S.K., Paknikar K.M. // *Biotechnol. Bioeng.* 2002. V. 78. № 5. P. 583–588.
8. Rautaray D., Ahmad A., Sastry M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 48. P. 14656–14657.
9. Anshup A., Venkataraman J.S., Subramaniam C., Kumar R.R., Priya S., Kumar T.R., Omkumar R.V., John A., Pradeep T. // *Langmuir*. 2005. V. 21. № 25. P. 11562–11567.
10. Rajender SV. Greener approach to nanomaterials and their sustainable applications. *Curr Op Chem Eng.* 2012;1(2):123–8. doi: 10.1016/j.coche.2011.12.002.
11. Chaudhry Q. Current and projected applications of nanomaterials. WHO Workshop on Nanotechnology and Human Health: Scientific Evidence and Risk Governance. Bonn, Germany, 10–11 December 2012.
12. Проданчук Н.Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований / Н.Г. Проданчук, Г.М. Балан // *Современные проблемы токсикологии*, 2009. — № 3–4. — С. 4–21.

13. Гочжун Цао, Ин Ван. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. М.:Научный мир, 2012, 520 с.
14. Т. М. Павлиго, Г. Г. Сердюк, І. Ю. Павлиго. Небезпечні наноматеріали і стандартизація методів її оцінки. Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Луцьк, 2015. Випуск №49, С. 114–118.
15. Poland C. Nanoparticles: Possible routes of intake. WHO Workshop on Nanotechnology and Human Health: Scientific Evidence and Risk Governance. Bonn, Germany, 10–11 December 2012, P. 4–6.
16. RCEP, 2008. Royal Commission on Environmental Pollution. 27th Report
17. Nel, A., Xia, T., Madler, L., Li, N., 2006. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622–627.
18. Gao, J., Zhang, W., Huang, P., Zhang, B., Zhang, X., Xu, B., 2008. Intracellular spatial control of fluorescent magnetic nanoparticles. *Journal of American Chemical Society* 130, 3710–3711.
19. Weir, E., Lawlor, A., Whelan, A., Regan, F., 2008. The use of nanoparticles in antimicrobial materials and their characterization. *Analyst* 133, 835–845.
20. Yoon, K.Y., Byeon, J.H., Park, J.H., Hwang, J., 2007. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles. *Science of the Total Environment* 373, 572–575.
21. Meyer, D.E., Wood, K., Bachas, L.G., Bhattacharyya, D., 2004. Degradation of chlorinated organics by membrane-immobilized nanosized metals. *Environmental Progress* 23, 232–242.
22. Ohde, M., Ohde, H., Wai, C.M., 2005. Recycling nanoparticles stabilised in water-in-CO₂ microemulsions for catalytic hydrogenations. *Langmuir* 21, 1738–1744.
23. Kandavelu, V., Kastien, H., Ravindranathan-Thampi, K., 2004. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion of paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 101–111.

24. Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., Wang, T., Feng, J., Yang, D., Perrett, S., Yan, X., 2007. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nature Nanotechnology* 2, 577–583.
25. Mann, S., 2006. *Nanotechnology and Construction*. Nanoforum Report. Institute of Nanotechnology, Stirling.
26. Biswas, P., Wu, C.Y., 2005. Nanoparticles and the environment. *Journal of the Air and Waste Management* 55, 708–746.
27. Savage, N., Diallo, M.S., 2005. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 331–342.
28. Li, Y.H., Wang, S., Wei, J., Zhang, X., Xu, C., Luan, Z., Wu, D., Wei, B., 2002. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 357, 263–266.
29. Zhang, W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323–332.
30. Kowshik M, Ashtaputre S, Kharrazi S, Vogel W, Urban J, Kulkarni SK, Paknikar KM (2003) Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology* 14:95–100.
31. Thakkar KN, Mhatre SS, Parikh YR (2010) Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomed NBM* 6:262–275.
32. Li Y, Duan X, Qian Y, Yang L, Liao H (1999) Nanocrystalline silver particles: synthesis, agglomeration, and sputtering induced by electron beam. *J Colloid Interface Sci* 209:347–349.
33. Mallick K, Witcomb MJ, Scurell MS (2004) Polymer stabilized silver nanoparticles: a photochemical synthesis route. *J Mater Sci* 39:4459–4463.
34. Srivastava P, Bragança JM, Ramanan SR, Kowshik M. Synthesis of silver nanoparticles using haloarchaeal isolate *Halococcus salifodinae* BK3. *Extremophiles*. 2013;17(5):821–31. doi: 10.1007/s00792-013-0563-3.
35. Quester K, Avalos-Borja M, Vilchis-Nestor AR, CamachoLópez MA, Castro-Longoria E. SERS properties of different sized and shaped gold

- nanoparticles biosynthesized under different environmental conditions by *Neurospora crassa* extract. *PLOS One*. 2013;8(10):1–8. doi: 10.1371/journal.pone.0077486.
36. El-Said WA, Cho H, Yea C, Choi J. Synthesis of metal nanoparticles inside living human cells based on the intracellular formation process. *Adv Mater Interfaces*. 2014;26(6):910–8. doi: 10.1002/adma.201303699.
 37. Senapati S, Ahmad A, Khan MI, Sastry M, Kumar R. Extracellular biosynthesis of bimetallic Au-Ag alloy nanoparticles. *Small*. 2005;1(5):517–20. doi: 10.1002/sml.200400053.
 38. Kumar V, Yadav SK. Plant mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *J Chem Technol Biotechnol*. 2009;84(2):151–7. doi: 10.1002/jctb.2023.
 39. Marchiol L. Synthesis of metal nanoparticles in living plants. *Italian J Agron*. 2012;7(37):274–82. doi: 10.4081/ija.2012.e3732.
 40. Lakshmi KR, Sri Venkata NP, Girija SG, Veerabhadra SP, Venkata RMK. A review on anti-bacterials to combat resistance: from ancient era of plants and metals to present and future perspectives of green nano technological combinations. *Asian J Pharm Sci*. 2019;7:1–18. doi: 10.1016/j.ajps.2019.03.002.
 41. Kharissova OV, Dias HV, Kharisov BI, Pérez BO, Pérez VM. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends Biotechnol*. 2013;31(4):240–8. doi: 10.1016/j.tibtech.2013.01.003.
 42. Malik P, Shankar R, Malik V, Sharma N, Mukherjee TK. Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *J Nanopart*. 2014;3:1–14. doi: 10.1155/2014/302429.
 43. Mukunthan KS, Balaji S. Cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.) speeds up the synthesis of silver nanoparticles. *Int J Green Nanotechnol*. 2012;4(2):71–79. doi: 10.1080/19430892.2012.676900.

44. Li X, Xu H, Chen ZS, Chen G. Review article: biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. *J Nanomater.* 2011;1–16. doi: 10.1155/2011/270974.
45. Prathna TC, Mathew L, Chandrasekaran N, Raichur AM, Mukherjee A. Biomimetic synthesis of nanoparticles: science, technology and applicability. In: Mukherjee A, editor. *Biomimetics Learning from Nature*, Nature Publishing Group. Intech. Open Access; 2010, ch. 1. ISBN: 978-953-307-025-4; eBook (PDF) ISBN: 978-953-51-4555-4. doi: 10.5772/198.
46. Feng H, Dongye Z, Juncheng L, Christopher BR. Stabilization of Fe–Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and ground waste. *Ind Eng Chem Res.* 2007;46(1):29–34. doi: 10.1021/ie0610896.
47. Jurate V, Rajender SV. Green synthesis of metal nanoparticles: biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chem Sci.* 2011;2:837–46. doi: 10.1039/C0SC00338G.
48. Yang T, Li Z, Wang L, Guo C, Sun Y. Synthesis, characterization, and self-assembly of protein lysozyme monolayerstabilized gold nanoparticles. *Langmuir.* 2007;23(21):10533–8. doi: 10.1021/la701649z.
49. Babita B, Rajender SV. High value products from waste: grape pomace extract—a three-in-one package for the synthesis of metal nanoparticles. *ChemSusChem.* 2009;2:1041–4. doi: 10.1002/cssc.200900220.
50. Vivek P, Rajender SV. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem.* 2010;12:743–54. doi: 10.1039/B921171C.
51. Rangnekar A, Sarma TK, Singh AK, Deka J, Ramesh A, Chattopadhyay A. Retention of enzymatic activity of alphaamylase in the reductive synthesis of gold nanoparticles. *Langmuir.* 2007;23(10):5700–6. doi: 10.1021/la062749e.
52. Cornell R.M. and Schwertmann U. *The iron oxides: structure, properties,*

- reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany, 2003. 664 pp.
53. Machala L., Tucek J., Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. No. 14. P. 3255–3272.
 54. Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG (2000) Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystals assemblies. *Ann Rev Mater Sci* 30:545–610
 55. Hounsome, N., Hounsome, B., Tomos, D., & Edwards-Jones, G. (2009). Changes in antioxidant compounds in white cabbage during winter storage. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2), 173–179. doi:10.1016/j.postharvbio.2008.11.004
 56. Hair NJ, Beattie JK. Structure of hexaaquairon(III) nitrate trihydrate. Comparison of iron(II) and iron(III) bond lengths in highspin octahedral environments. *Inorg Chem.* 1977;16:245–50.
 57. J. P. Sanders, P. K. Gallagher. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 72(3), 777 (2003).
 58. E. Murad, U. Schwertmann. *Clays and clay minerals.* 41(1), 111 (1993).
 59. B. P. Pashaev. *Sbornik nauchnyh trudov Dagestanskogo universiteta.* 16 (1975) (in Russian) [Б. П. Пашаев. *Сборник научных трудов Дагестанского университета.* 16 (1975)].
 60. Keiser J.T., Brown C.W., Heidersbach R.H. Infrared spectra of magnetite nanoparticles // *J. Electrochem. Soc.* - 1982.- Vol.129. - Q.2686.