
Зелений синтез наночастинок оксиду заліза з використанням водної витяжки листя капусти

Катерина Подмокова

кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів, Навчально-науковий інститут харчових технологій, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
ORCID 0000-0002-4837-1949

Богдана Олефір

кафедра неорганічної хімії, хімічний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
ORCID 0000-0002-2750-2663

Ігор Фесич

кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів, Навчально-науковий інститут харчових технологій, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
ORCID 0000-0002-4814-5642

Для цитування цієї статті:

Подмокова Катерина, Олефір Богдана, Фесич Ігор. Зелений синтез наночастинок оксидів металів з використанням водної витяжки листя капусти. International Science Journal of Engineering & Agriculture. Vol. 2, No. 1, 2023, pp. 19-29. Doi: 10.46299/j.isjea.20230201.03.

Надійшла до редакції: 20 січня 2023 р.; **Схвалено:** 25 січня 2023 р.;

Опубліковано: 01 лютого 2023 р.

Анотація: Запропоновано простий, надійний, недорогий і екологічно чистий технологічний спосіб синтезу наночастинок оксиду заліза – харчового барвника E172. Використання принципів зеленої хімії для контрольованого синтезу наночастинок з різною дисперсністю базується на використанні рослинних екстрактів. В якості рослинної сировини для одержання нанопорошку оксиду заліза було обрано капусту білоголову, завдяки її доступності, легкості обробки, дешевизні. Показано, що наявність у складі водної витяжки листя капусти речовин, які проявляють відновні властивості, зокрема полісахаридів, органічних кислот, фенольних сполук, флавоноїдів, позитивно впливає на процеси фазоутворення та розмір частинок кінцевого продукту. Встановлено, що процес синтезу пігментного оксиду заліза в розчині ініціюється не лише температурою, а й завдяки окисно-відновній реакції, яка відбувається між нітрат-аніоном солі заліза та органічними компонентами у витяжці листя капусти. Проведено аналіз сухого залишку після упарювання та порошку після додаткової термообробки при 650 °C методами термогравіметрії (ТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА), ІЧ-спектроскопії та рентгенівської дифракції. За результатами диференційного термічного аналізу сухого залишку після упарювання розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білоголової капусти було зафіксовано перехід $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Методами порошкової рентгенівської дифракції та ІЧ спектроскопії підтверджено, що досліджуваний зразок після прожарювання при 650 °C являє собою оксид заліза α -модифікації зі структурою гематиту. Встановлено, що в залежності від кількості (об'єму) взятої витяжки можна регулювати дисперсність порошку оксиду заліза і, як наслідок, контрольовано змінювати відтінок пігменту.

Ключові слова: зелена хімія, наночастинок, оксид заліза, водна витяжка, капуста білоголова, термічний аналіз, ІЧ спектроскопія, фазовий аналіз.

1. Вступ

В останні десятиліття все ширшою і різноманітнішою стає сфера застосування різних нанорозмірних порошкових матеріалів. Особливе місце у тому числі займають оксиди металів, зокрема заліза.

Наночастинок оксиду заліза мають деякі властивості, які відрізняються від макроскопічного зразка. По-перше, наночастинок мають підвищену хімічну реакційність, яка може бути корисною у каталітичних застосуваннях. По-друге, вони за певних розмірів виявляють суперпарамагнітні властивості [1, 2]. Як харчовий барвник та червоний пігмент його можна знайти в різних харчових продуктах та косметичних засобах декоративного призначення, відповідно.

Для виробництва наночастинок оксидів металів широко використовуються як фізичні, так і хімічні методи синтезу. Однак, незважаючи на широке поширення, це, як правило, дорогі, трудомісткі, енергоємні способи, пов'язані з ризиком і потенційною небезпекою для навколишнього середовища і живих організмів. Зважаючи на ці недоліки хімічних і фізичних методів, існує очевидна потреба в зеленому синтезі (синтез з використанням рослинних екстрактів) як альтернативному економічно ефективному і в той же час безпечному і екологічно чистому методі одержання наночастинок [3].

2. Об'єкт і предмет дослідження

Об'єктами досліджень були водна витяжка із свіжого листя капусти білоголової та порошок червоного оксиду заліза. Предмет дослідження – фазовий склад та дисперсність пігментного оксиду заліза в залежності від взятої кількості водної витяжки листя капусти; термічна поведінка сухого залишку та його спектральні характеристики.

3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи полягає у розробці економічно ефективного та екологічно безпечного способу одержання наночастинок червоного залізооксидного пігменту з використанням водної витяжки листя капусти білоголової як джерела редукувальних (з відновними властивостями) речовин. Для виконання поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

- одержати водну витяжку листя капусти білоголової з необхідним набором органічних речовин, які діють як стабілізатори та відновники;
- охарактеризувати термічну поведінку сухого залишку після упарювання реакційної системи «нітрат заліза – водна витяжка»;
- встановити фазовий склад та спектральні характеристики сухого залишку після упарювання та порошку після додаткового прожарювання при 650°C;
- оцінити вплив кількості доданої водної витяжки листя капусти на розміри частинок червоного оксиду заліза.

4. Аналіз літератури

Найпоширенішими формами оксидів заліза в природі є магнетит (Fe_3O_4), маггеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

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.

Fe₃O₄, магнетит. Мінерал чорного кольору зі структурою зверненої шпінелі (Fe³⁺)_{tet}[Fe²⁺, Fe³⁺]_{oct}O₄. Належить до кубічної сингонії (Fd-3m).

γ -Fe₂O₃, маггеміт. Мінерал ізоструктурний магнетиту, що містить частку катіонних вакансій. Спостерігаються кольори від коричневого до цегляно-червоного [4].

В умовах навколишнього середовища наночастинки Fe₃O₄ не дуже стабільні і можуть легко окиснюватися до Fe₂O₃ або розчинятися в кислому середовищі. Тому, щоб уникнути можливого окиснення на повітрі, підготовку необхідно проводити в анаеробних умовах. Хімічно чисті наночастинки заліза або оксиду заліза дуже активні і можуть легко окиснюватися на повітрі (особливо магнетиту), що зазвичай призводить до втрати дисперсності та магнетизму. Таким чином, важливо підтримувати стабільність магнітних наночастинок оксиду заліза шляхом покриття поверхні органічними молекулами, полімерами, поверхнево-активними речовинами, біомолекулами або неорганічним шаром, таким як кремнезем, метал, сульфід металу, оксид металу або неметалічні елементарні речовини [5, 6].

Термін «зелений» застосовують до екологічно безпечного та нешкідливого використання менш енерговитратних, нетоксичних хімічних речовин біологічного походження для синтезу наночастинок. В якості стабілізатора та комплексоутворюючого агента (хелатного) використовують природні органічні матриці, а саме: рослинні екстракти, біополімери, гриби, поживні речовини тваринного походження. Тому цей метод ідеально підходить для синтезу наночастинок, призначених для застосування у косметичних та харчових продуктах. Частинок, синтезованих цим методом, зазвичай мають сферичну форму. Використання рослин дозволяє отримати малотоксичні сферичні частинки, а сам процес є простим та економічно вигідним. Безперечно, «зелений» синтез є екологічно чистим, ефективним і безпечним методом синтезу. Він не потребує використання високих тисків та температури, токсичних та екологічно шкідливих реагентів і розчинників [7-9].

У роботі [10] для «зеленого» синтезу наночастинок оксиду заліза вперше використали водний екстракт кореня *Mimosa pudica*, що містить мімозин, який виконує роль відновника. Утворення наночастинок оксиду заліза спостерігалось при зливанні водного екстракту кореня з розчином сульфату заліза (FeSO₄·7H₂O). Приблизно 3 мл розчину кореневого екстракту додавали до 50 мл 20 М розчину сульфату заліза. Для посилення суперпарамагнітної поведінки наночастинок оксиду заліза рН розчину доводили до 9, додаючи по краплях розчин NaOH при безперервному перемішуванні протягом 20 хв. при 60 °С. Потім колоїдний розчин центрифугували при 6000 об./хв. протягом 15 хв. і сушили. Отримані наночастинки оксиду заліза методом «зеленого» синтезу можуть активно застосовуватися безпосередньо при цільовій доставці лікарських засобів.

Автори [11] успішно синтезували магнітні наночастинки оксиду заліза з використанням відходів чаю. Відходи чаю ретельно промили водою і висушили на сонці. 15 г FeCl₃·6H₂O розчиняли в 150 мл дистильованої води, додавали 30 г сухого залишку чаю і перемішували протягом 4 год. та витримували протягом ночі. Потім суміш нагрівали в муфельній печі при 450 °С протягом 6 год., промивали, фільтрували і сушили в печі.

У роботі [12] описують процес сумісного осадження наночастинок магнетиту в присутності екстракту кореня *Chromolaena odorata*, який одночасно виступив в ролі осаджувача і стабілізатора для наночастинок. 50 мл свіжокип'яченої деіонізованої води використовували для приготування розчину Fe(II) і Fe(III) у мольному співвідношенні 1:2 і перемішували протягом 30 хв. Екстрагований рослинний компонент доводили 28% водним розчином аміаку до рН 13 і вводили при перемішуванні у розчин прекурсору при 6 мл/хв. В кількості 10 мл. Розчин перемішували впродовж 1 год. при 70 °С для повного осадження катіонів, потім кілька разів промивали деіонізованою водою, далі ацетоном і сушили в печі

при 70 °С протягом 24 год. Експеримент проводився при безперервному потоці азоту для уникнення окиснення. Розміри частинок знаходилися в межах 5,6 – 16,8 нм.

5. Методи досліджень

Фазовий склад одержаних зразків визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$) та ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, $\lambda = 0,154178$ нм, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 74^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю 2 °/хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

Середній розмір кристалітів оксиду заліза розраховували за уширенням рентгенівської лінії за формулою Шеррера:

$$D_{102} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{102} \cdot \cos \theta_{102}}, \quad (1)$$

де D_{012} (нм) – середній розмір кристалітів уздовж напрямку, перпендикулярного площині дифракції (102), K – константа, яка залежить від форми кристаліту, зазвичай дорівнює 0,9, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання 0,15406 (нм) $\text{CuK}\alpha$ випромінювання, β_{012} – інтегральна ширина піку, пов'язана з площиною дифракції (012), а θ_{102} – бреггівський кут в радіанах для кристалографічної площини (102).

Процес термічного розкладу сухого залишку контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу в області 400-4000 см^{-1} записували на спектрофотометрі Perkin Elmer Spectrum BX II в таблетованій суміші з KBr. Похибка в вимірі частот коливання складала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Термічну поведінку сухого залишку після упарювання вивчали методами диференціального термічного аналізу та термогравиметрії (ДТА/ТГ) з використанням синхронного термоаналізатора DTG-60H (Shimadzu Co. Ltd., Японія). Криві ДТА/ТГ реєстрували в діапазоні 25–800 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С·хв⁻¹. Зразок масою близько 10-20 мг поміщали в алундові тиглі. Експерименти проводили в атмосфері повітря при швидкості потоку 100 мл·хв⁻¹. Як зразок порівняння використовували чистий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

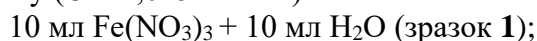
6. Результати досліджень

Приготування зразків порошку наночастинок червоного залізооксидного пігменту методом зеленого синтезу.

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

Свіже листя молодшої білоголової капусти промивали під проточною водопровідною водою для його очистки від зовнішніх забруднень. Потім листя тричі промивали дистильованою водою і подрібнювали в кухонному блендері до утворення частинок розміром не більше 0,1 мм. Водні витяжки капусти білоголової одержували екстракцією у співвідношенні сировина:екстрагент 1:5 при нагріванні зі зворотним холодильником на водяній бані при температурі 100°С, час екстракції – 3 рази по 30 хв. Отримані витяжки фільтрували через паперовий фільтр, об'єднували та концентрували (рис. 1).

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



10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 10 мл витяжки (зразок 2);
 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 20 мл витяжки (зразок 3);
 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 30 мл витяжки (зразок 4);
 10 мл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 50 мл витяжки (зразок 5).



Рис. 1. Схематичне зображення особливостей синтезу наночастинок з використанням рослинних екстрактів.

Потім отримані розчини жовто-коричневого кольору упарювали до сухого залишку на лабораторній нагрівальній плитці при температурі близько 200 °С. Після охолодження отримані сухі залишки перетирали в агатовій ступці. В результаті було одержано порошки в наступних кількостях: зразок 1 ($m_1 = 1,206$ г), зразок 2 ($m_2 = 1,232$ г), зразок 3 ($m_3 = 1,359$ г), зразок 4 ($m_4 = 1,100$ г), зразок 5 ($m_5 = 1,012$ г).

Вивчення термічної поведінки сухого залишку після упарювання.

Дериватограму сухого залишку після упарювання розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білоголової капусти ($V_{\text{витяжки}} \cdot V_{\text{Fe}} = 5$), представлено на рис. 2.

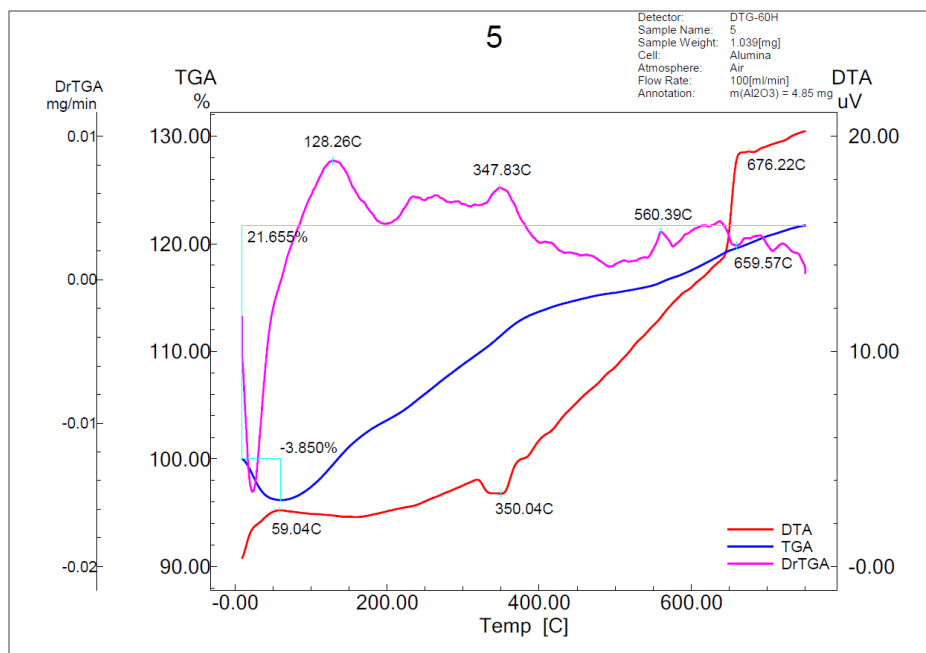


Рис. 2. Дериватограма сухого залишку після упарювання ($V_{\text{витяжки}} \cdot V_{\text{Fe}} = 5$).

У діапазоні температур 75 – 125 °С 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 °С, 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 °С, 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 ферромагнітними властивостями.

Окиснення магнетиту в гематит відбувається, як правило, в два етапи з утворенням проміжного маггеміту [13]. На перебіг і температурний режим даного процесу істотно впливає розмір часток і метод їх отримання. Окиснення зразка реєструється по збільшенню його маси і починається в діапазоні температур 150 – 600 °С. 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.

ІЧ-спектроскопічне дослідження сухого залишку після упарювання.

ІЧ спектри сухого залишку після упарювання розчинів з різною кількістю водної витяжки листя капусти наведено на рис. 3.

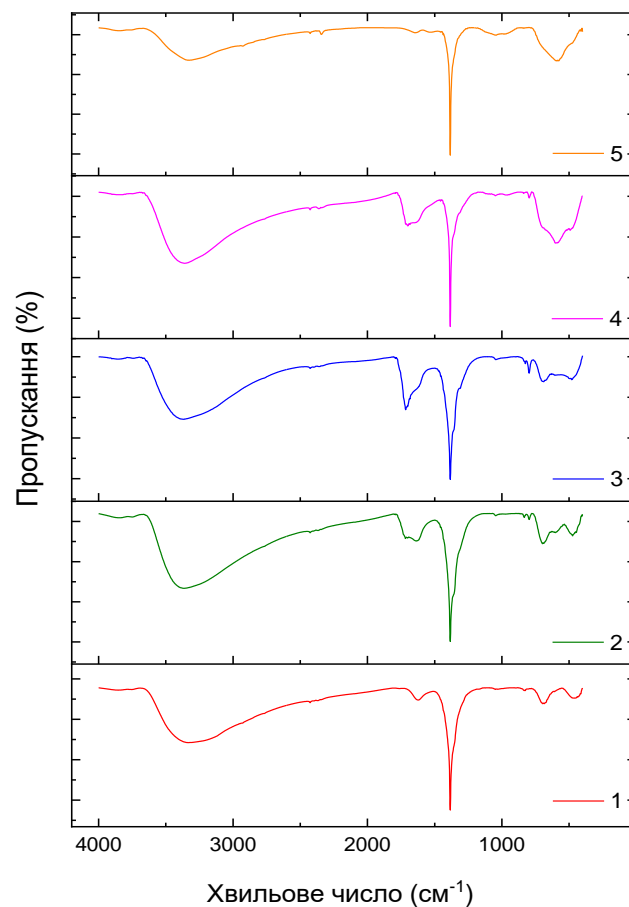


Рис. 3. Результати вимірювань ІЧ-спектрів сухого залишку після упарювання.

У ближній області спектру спостерігається широка смуга поглинання поблизу 3500-3490 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 $-\text{NO}_3$.

У далекій області спектрів ($\sim 800\text{-}400\text{ см}^{-1}$), 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 узгоджується з даними [14], 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.

ІЧ-спектроскопічне дослідження залізооксидного порошку після прожарювання.

Прожарювання сухого залишку після упарювання відбувалося при температурі $650\text{ }^\circ\text{C}$ з ізотермічною витримкою впродовж 5 годин.

Результати вимірювань ІЧ-спектрів зразків після прожарювання наведені на рис. 4.

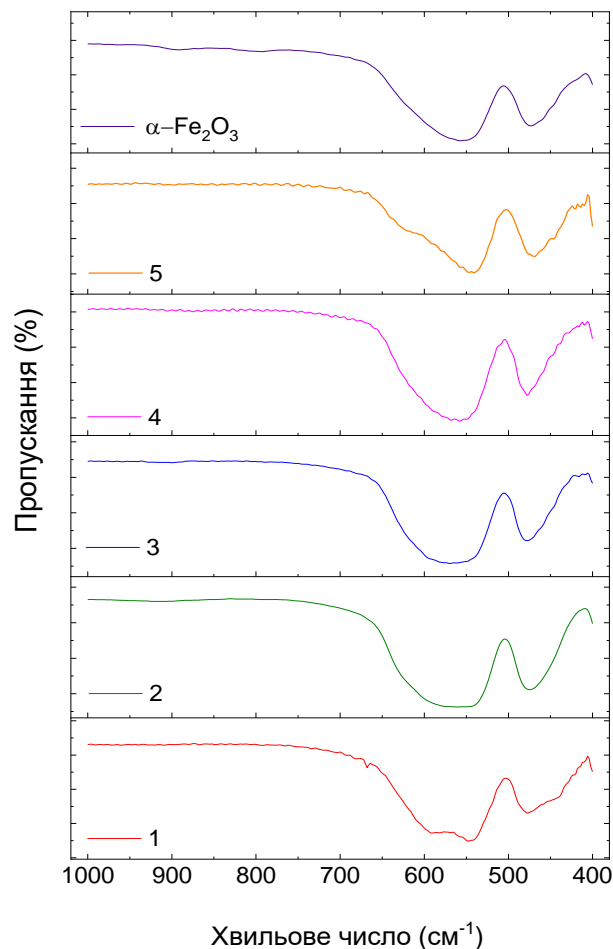


Рис. 4. ІЧ-спектр шихти після ізотермічної витримки при $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Як видно з рис. 3 на всіх наведених ІЧ спектрах спектр спостерігається характеристичний дублет інтенсивних смуг ν_1 та ν_2 (550 і 470 см^{-1}), які відповідають коливальним модам в структурі гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15].

Фазовий аналіз.

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. 2). Фазовий склад залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату з водною витяжкою білоголової капусти (рис. 6) практично не відрізняється від складу залишку після упарювання розчину нітрату заліза (рис. 5). Проте чітко помітно, що присутність органічних речовин, які входять до складу витяжки, сприяють формуванню наночастинок оксиду заліза меншого розміру, оскільки рефлекси на дифрактограмі стають помітно ширшими (рис. 6).

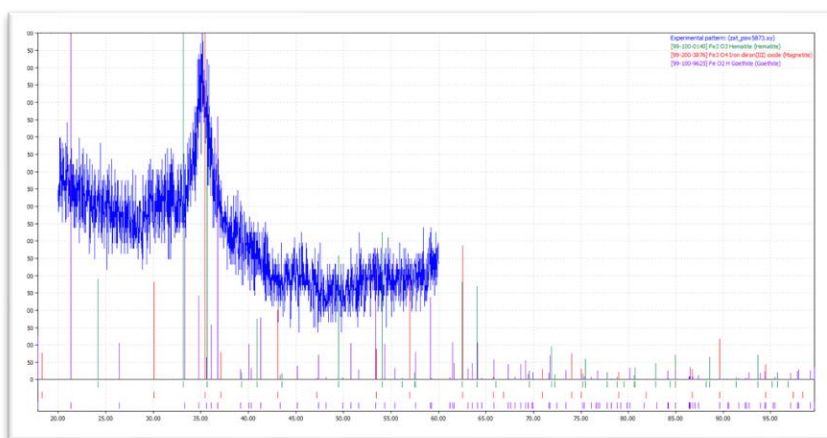


Рис. 5. Дифрактограма сухого залишку після упарювання розчину ферум (III) нітрату без додавання водної витяжки капусти.

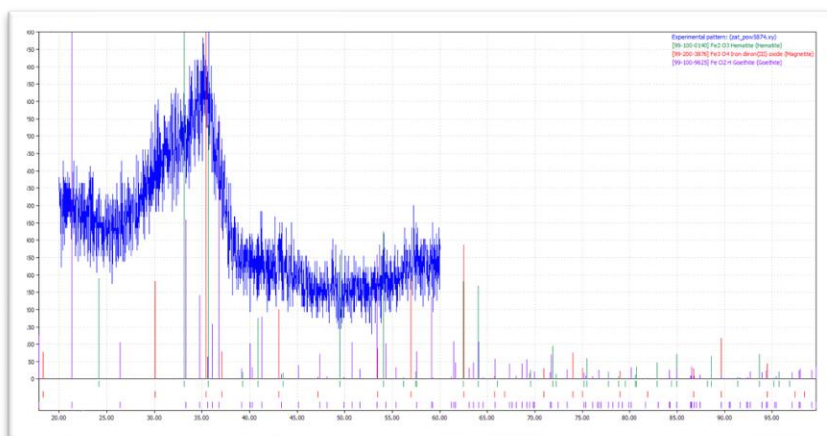


Рис. 6. Дифрактограма сухого залишку після упарювання водного розчину ферум (III) нітрату в присутності водного екстракту білоголової капусти ($V_{\text{екстракту}} : V_{\text{Fe}} = 5$).

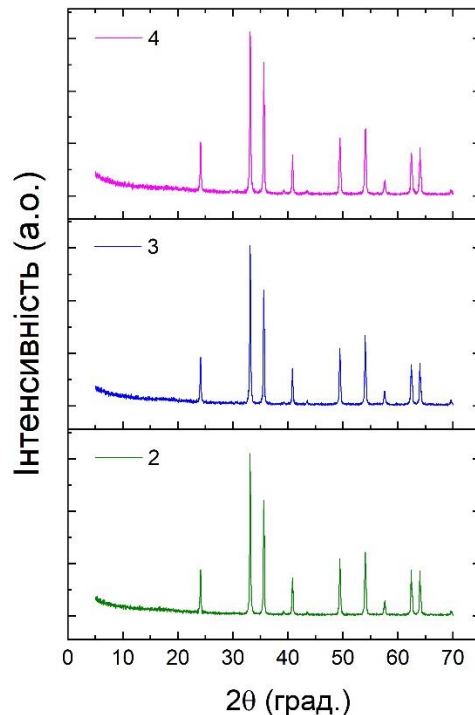


Рис. 7. Дифрактограми зразків червоного залізооксидного пігменту, одержаних після прожарювання сухого залишку при 650 °С.

Згідно з даними фазового аналізу склад порошку після прожарювання при 650 °С впродовж 5 годин в залежності від різного співвідношення $V_{\text{витяжки}} : V_{\text{Fe}}$ відповідає фазі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ червоного кольору. Зразки характеризуються хорошим ступенем кристалічності (рис. 7). 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.

7. Перспективи подальшого розвитку досліджень

Запропонований підхід планується розширити на інші види рослинної сировини. Крім того одержані результати планується використати при розробці рецептур косметичних засобів декоративного призначення з використанням пігментного оксиду заліза різної дисперсності та відтінку кольору.

8. Висновки

Таким чином, з використанням водної витяжки листя капусти та розчину нітрату заліза одержано нанопорошки оксиду заліза з різною дисперсністю та відтінку. Обґрунтовано екологічність зеленого синтезу перед традиційними методами одержання наночастинок. Показано, що збільшення маси зразків в ході проведення термічного аналізу відбувається приблизно на 20 %. Це підтверджує присутність магнетиту у вихідному сухому залишку, який в процесі подальшого прожарювання при 650 °С переходить у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ червоного кольору. Доведено, що упарювання в присутності витяжки рослинної сировини сприяє формуванню наночастинок оксиду заліза меншого розміру, на відміну від зразка одержаного без додавання витяжки.

Список літератури:

- 1) Attarad, A., Hira, Z., Muhammad, Z. (2016) Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9 (9), 49–67.
- 2) Gubin, S. P., Koksharov, Yu. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Yu. (2005). Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Review*, 74 (6), 489–520.
- 3) Байцар, Р. І., Кордіяка, Ю. М. (2014). Нанотехнології в косметичній галузі. *Технологічний аудит і резерви виробництва*, 1 (3), 15–17.
- 4) Machala, L., Tucek, J., Zboril, R. (2011) Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A review. *Chemical Material*, 23 (14), 3255–3272.
- 5) Чекман, І. С., Дорошенко, А. М. (2010). Клініко-фармакологічні властивості наночастинок заліза. *Український медичний часопис*, 3, 44–50.
- 6) Груб'як, А. Б., Коцюбинський, В. О., Мокляк, В. В. (2015). Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза. *Фізика і хімія твердого тіла*, 16 (1), 193–201.
- 7) Гринько, А. М., Бричка, А. В., Бакалінська, О. М., Картель, М. Т. (2019). Властивості, методи одержання та застосування нанооксиду церію. *Поверхня*, 11 (26), 436–471.
- 8) Singh, J., Dutta, T., Kim, K. H., Rawat, M., Samddar, P., Kumar, P. (2018). “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *Journal Nanobiotechnology*, 16, 1–24.
- 9) Brondz, I. (2005) *European Pharmacopoeia 5-th edition*. Strasbourg, 2308.
- 10) Niraimathee, V. A. , Subha, V., Ernest Ravindran, R. S., Renganathan, S. (2016) Green synthesis of iron oxide nanoparticles from *Mimosa pudica* root extract. *International Journal of Environment and Sustainable Development*, 15 (3), 227–240.
- 11) Lunge, S., Singh, S., Sinha, A. (2014). Magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles from tea waste for arsenic removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 21–31.
- 12) Nnadozie, E. C., Ajibade, P. A. (2020). Green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using *Chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite. *Materials Letters*, 263, 127–145.
- 13) Melnikov, P., Nascimento, V.A., Arkhangelsky, I.V. et al. (2014). Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 145–151.
- 14) Stoia, M., Istrate, R. & Păcurariu, C. (2016). Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 125, 1185–1198.
- 15) Wang, Y., Muramatsu, A., Sugimoto, T. (1998). FTIR analysis of well-defined α -Fe₂O₃ particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 134 (3), 281–297.

Green synthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract of cabbage leaves

Kateryna Podmokova

Department of Fats, Perfumery and Cosmetic Products Technology, Educational and Scientific Institute of Food Technology, National University of Food Technology, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-4837-1949

Bohdana Olefir

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-2750-2663

Igor Fesych

Department of Fats, Perfumery and Cosmetic Products Technology, Educational and Scientific Institute of Food Technology, National University of Food Technology, Kyiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-4814-5642

Abstract: It is proposed a simple, reliable, inexpensive and environmentally friendly technological method of synthesis of nanoparticles of iron oxide – food additive E172. The use of the principles of green chemistry for the controlled synthesis of nanoparticles with different dispersions is based on the use of plant extracts. White cabbage was chosen as a vegetable raw material for the production of iron oxide nanopowder due to its availability, ease of processing, and cheapness. It is shown that the presence of substances in the aqueous extract of cabbage leaves that exhibit regenerative properties, in particular polysaccharides, organic acids, phenolic compounds, flavonoids, has a positive effect on the processes of phase formation and the particle size of the final product. It was established that the process of synthesis of pigment iron oxide in solution is initiated not only by temperature, but also by the redox reaction that occurs between the nitrate anion of iron salt and organic components in the extract of cabbage leaves. The analysis of the dry residue after evaporation and the powder after additional heat treatment at 650 °C was carried out by the methods of thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA), IR spectroscopy and X-ray diffraction. According to the results of the differential thermal analysis of the dry residue after evaporation of a solution of iron (III) nitrate in the presence of an aqueous extract of white cabbage, the transition $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was recorded. The methods of X-ray powder diffraction and IR spectroscopy confirmed that the studied sample after calcination at 650 °C is α -modified iron oxide with a hematite structure. It was established that, depending on the amount (volume) of the extract taken, it is possible to adjust the dispersity of the iron oxide powder and, as a result, to controlled change the shade of the pigment.

Keywords: green chemistry, nanoparticles, iron oxide, water extraction, white cabbage, thermal analysis, IR spectroscopy, phase analysis.
