

## Лекція 5. «Зелений синтез» оксидів Феруму: магнетит, гематит, маггеміт

Наведемо декілька прикладів використання «зеленого» синтезу для отримання магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та їх практичного застосування.

У роботі [1] автори описали новий та екологічно чистий підхід до видалення токсичного важкого металу  $\text{Pb(II)}$  за допомогою димеркапто-сукцинової кислоти (DMSA), закріпленої магнітними нанородами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які були синтезовані «зеленим» методом з використанням екстракту шкірки *Punica Granatum*, який був нетоксичним відпрацьованим матеріалом. 2,16 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 6,56 г ацетату натрію розчиняли в 40 мл свіжоприготовленого розчину екстракту шкірки *Punica Granatum*, після чого суміш енергійно перемішували протягом 2 год. при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Через 2 год. отриманий розчин набув однорідного чорного кольору і температуру суміші збільшили до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 10 год. Отриманий чорний продукт виділяли, застосовуючи зовнішнє магнітне поле, тричі промивали етанолом і сушили у вакуумній печі при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  протягом ночі. Потім, до 40 мл подвійної дистильованої води додавали 0,926 г висушеного продукту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та 0,7288 г DMSA, змішували разом ультразвуком протягом 10 год. при кімнатній температурі та проводили коригування рН, шляхом додавання по краплі 0,01 М розчину NaOH до досягнення рН 8. Після 10 год. реакції отримані  $\text{DMSA@Fe}_3\text{O}_4$  відокремлювали за допомогою зовнішнього магнітного поля, промивали подвійною дистильованою водою та етанолом і сушили при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  у вакуумі. Ці магнітні нанороди  $\text{DMSA@Fe}_3\text{O}_4$  використовувались для видалення  $\text{Pb(II)}$  з водного розчину. Дані ізотерми адсорбції добре узгоджуються з ізотермою Ленгмюра та моделлю Фрейндліха. Виявлено, що моношарова адсорбційна здатність становила 46,18 мг/г при рН=5, при дозуванні 0,1 г/л і температурі 301 К. Експериментальні дані відповідають кінетичній моделі псевдо-другого порядку. Отримані результати свідчать про те, що синтезовані біогенні нанороди  $\text{DMSA@Fe}_3\text{O}_4$  діють як значний адсорбентний матеріал для видалення  $\text{Pb(II)}$  з водного середовища.

Niraimathee V.A. [2] для «зеленого» синтезу наночастинок оксиду заліза вперше використав водний екстракт кореня *Mimosa pudica*, що містить мімозин, який виконує роль відновника. Утворення наночастинок оксиду заліза спостерігалось при опроміненні водного екстракту кореня з

розчином сульфату заліза ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Приблизно 3 мл розчину кореневого екстракту додавали до 50 мл 20 мМ розчину сульфату заліза. Для посилення суперпарамагнітної поведінки наночастинок оксиду заліза рН розчину доводили до 9, додаючи по краплях розчин  $\text{NaOH}$  при безперервному перемішуванні протягом 20 хв. при 60 °С. Потім колоїдний розчин центрифугували при 6000 об./хв. протягом 15 хв. і сушили. УФ-видимий спектр наночастинок оксиду заліза показав різкий пік при 294 нм завдяки поверхневому плазмонному резонансу. ІЧ-спектроскопія підтвердила приєднання біоактивних молекул рослини на поверхнях наночастинок оксиду заліза. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) проілюструвала, що наночастинок оксиду заліза мають сферичну форму із середнім діаметром поверхневого об'єму 67 нм. Вимірювання намагніченості вказує на те, що синтезовані наночастинок оксиду заліза проявляли суперпарамагнітну поведінку при кімнатній температурі. Отримані наночастинок оксиду заліза методом «зеленого» синтезу можуть активно застосовуватися безпосередньо при цільовій доставці лікарських засобів.

Автори [3] успішно синтезували магнітні наночастинок оксиду заліза (MION-Tea) за допомогою зразків відходів чаю. Відходи чаю ретельно промили водою і висушили на сонці. 15 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  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. Отриманий продукт гомогенізували, використовуючи ступку та пестик. MION-Tea проявляв супермагнітні властивості під зовнішнім магнітним полем зі значенням намагніченості насичення 6,9 emu/g при кімнатній температурі. SEM MION-Tea показує структуру кристалів кубоїдної / пірамідної форми  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит). TEM MION-Tea показує розмір частинок в межах 5-25 нм. Магнітні наночастинок випробовували на видалення  $\text{As(III)}$  та  $\text{As(V)}$  з водного розчину. Дані адсорбції підпорядковувались рівнянню Ленгмюра з високою адсорбційною здатністю 188,69 мг/г для  $\text{As(III)}$  та 153,8 мг/г для  $\text{As(V)}$ . Кінетична модель псевдо-другого порядку найкраще підходила для адсорбції  $\text{As(III)}$  на MION-Tea та отримана енергія активації становила 64,27 кДж/моль. Термодинаміка виявила ендотермічну природу адсорбції. MION-Tea можна повторно використовувати до 5 циклів адсорбції та регенерувати за

допомогою NaOH. Порівняння з відомими адсорбентами виявило, що MION-Tea є потенційним адсорбентом для адсорбції As(III) та As(V).

У роботі [4] було проведено детальне дослідження діелектричних, магнітних, теплових та оптичних властивостей лимонної кислоти, модифікованої ультратонкими суперпарамагнітними наночастинками магнетитів ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Cit-USPMNs). Вододисперсні Cit-USPMNs синтезувалися за модифікованою «зеленою» технікою співосадження, а гідразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) та NaOH використовувалися як осаджувачі. Розмір Cit-USPMNs коригувався зміною об'єму доданого  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Лимонний сік, як джерело лимонної кислоти, був використаний як стабілізуючий агент для цього ферофлюїду. Фазову чистоту отримували шляхом відпалу при температурі 150 і 250 °C протягом 4 год. Розміри Cit-USPMNs лежали у діапазоні 11-15 нм, що обчислювалося за формулою Шеррера. Наночастинки Cit-USPMNs були суперпарамагнітними з незначною коерцитивністю та намагніченістю насичення від 31,387 emu/g до 61,834 emu/g. Термогравіметрична крива підтверджує хімічну адсорбовану лимонну кислоту та фазову трансформацію  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

У дослідженні [5] було виявлено, що недосліджений екстракт листя *Lagenaria siceraria* придатний для «зеленого» синтезу наночастинок оксиду заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NPs). Синтезовані  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NPs були кубічної форми та в діапазоні розмірів від 30 нм до 100 нм та стабілізовані природним шляхом. Фітохімічні речовини, наявні в листях, відіграють головну роль відновників, що сприяє екологічно чистому синтезу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NPs з посиленою антиоксидантною властивістю. Функціональні групи –OH і –COOH, що присутні в наночастинках, роблять їх гідрофільними, тому вони не потребують додаткової функціональної модифікації для застосувань. Антимікробну властивість синтезованих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NPs оцінювали щодо грам-негативної – *Escherchia coli* та грам-позитивної – *Staphylococcus aureus*. Зона гальмування складала 10 мм для кишкової палички та 8 мм – для золотистого стафілокока. Таким чином, природно стабілізовані наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NPs з рослинною властивістю можуть використовуватися в різних біологічних застосуваннях.

Автори [6] повідомляють про новий одностадійний гідротермальний синтез (рис. 8) фотокаталітично стійкого та магнітно відокремленого нанокompозиту  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  у присутності екстракту листя *Averrhoa carambola* як природної поверхнево-активної речовини для багатоцільового застосування для очищення води. Прийнятий гідротермальний процес

призводить до доброго включення наночастинок  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4$  при середньому розмірі  $22\pm 2$  нм у 2D-листи оксиду графену (RGO). Екстракт листя *Averrhoa carambola* відіграв головну роль для модифікації структурних, оптичних та електронних властивостей наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . За кімнатної температури наноккомпозит  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  показав 97% відновлення  $\text{Cr(VI)}$  (50 мг/л за 1 год.) та 76% деградації фенолу (10 мг/л за 2 год.) при освітленні видимим світлом. Більш висока активність  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  пояснюється завантаженням RGO *in situ*, а синергізм, що розвинувся між RGO та супермагнітними наночастинами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , призвів до кращого відділення фотозбуджених носіїв заряду ( $e^-/h^+$ ), що було висновком із вимірювання фотолюмінесценції та фотоструму. Крім того, наноккомпозит  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  виявив кращу антимікробну активність щодо 3 бактеріальних збудників, таких як *Staphylococcus aureus* (MTCC-737), *Bacillus subtilis* (MTCC-736) та *Escherichia Coli* (MTCC-443), порівняно з GO щодо стандартного антибіотика (30 мкг). Дослідження показує потенційне застосування наноккомпозиту  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  як хорошого антибактеріального засобу, який може використовуватися для місцевих застосувань у галузі фармацевтичних препаратів, а також у біомедичних секторах.

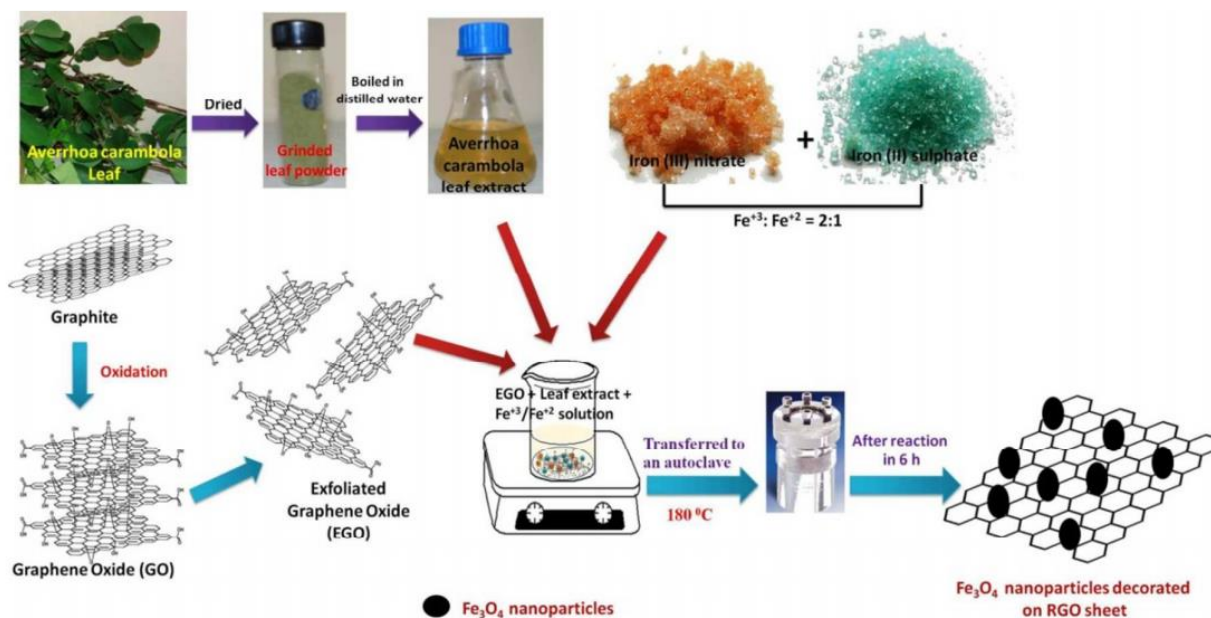
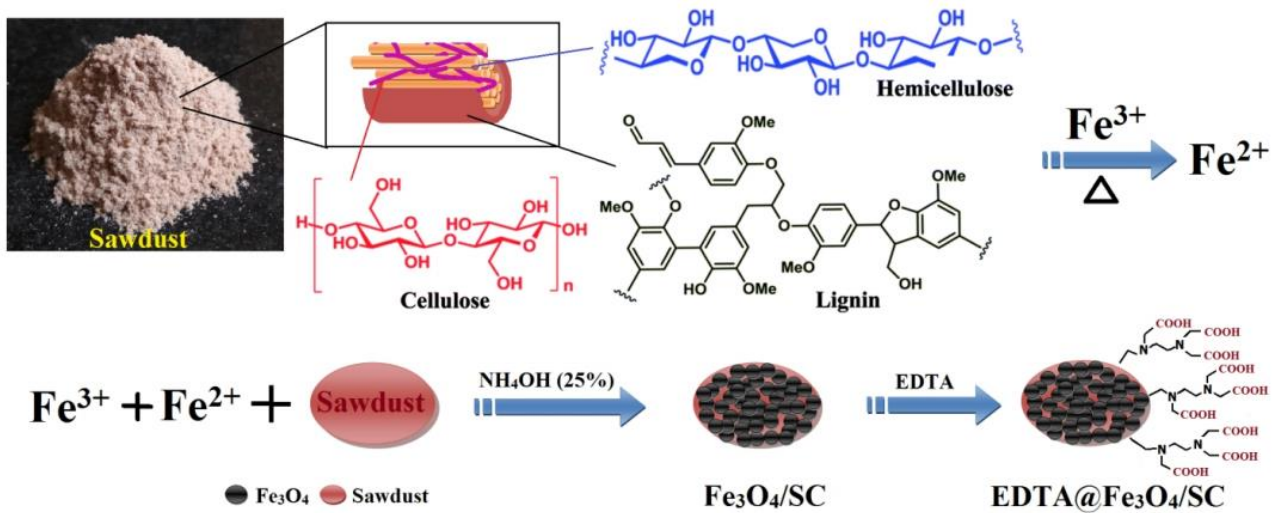


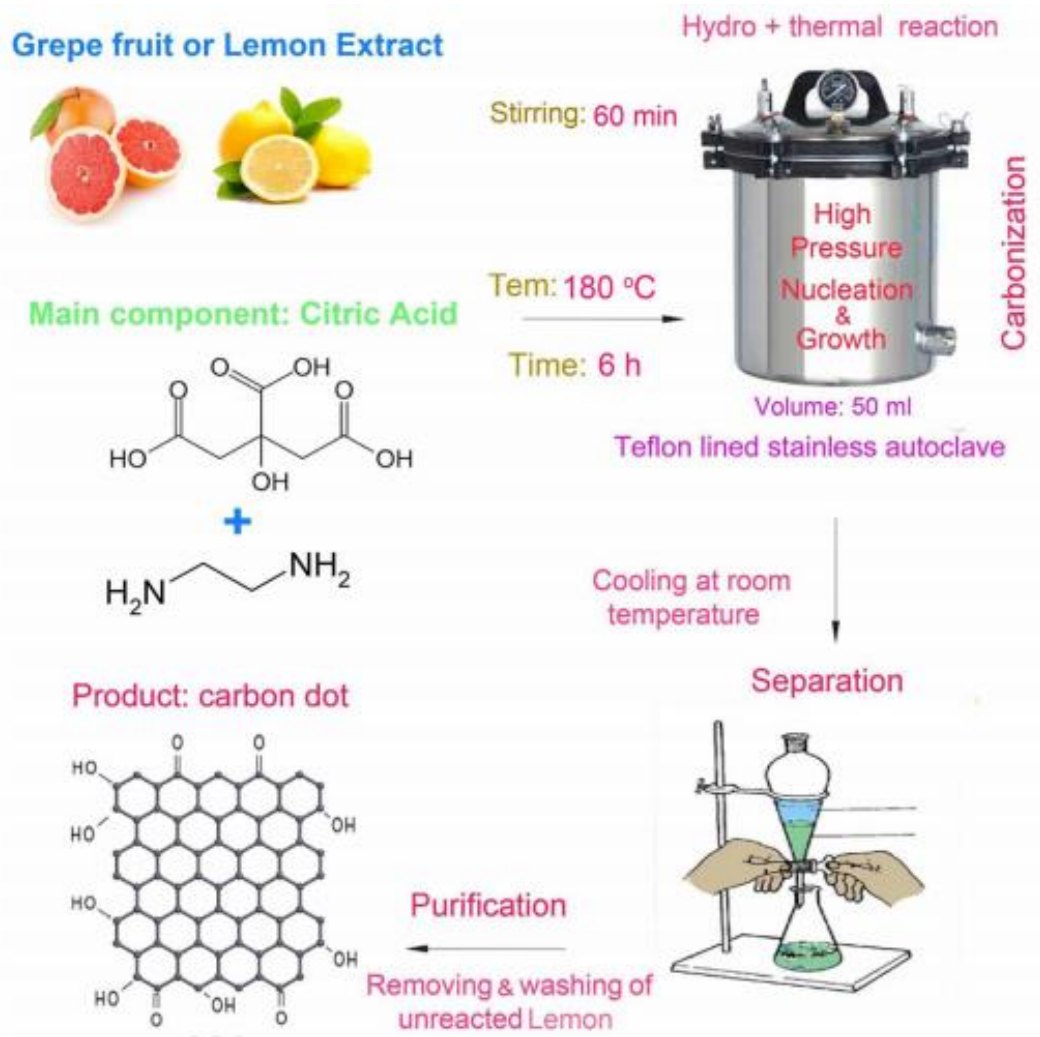
Рис. 8. Гідротермальний синтез наноккомпозиту  $g\text{-Fe}_3\text{O}_4/2\text{RGO}$  [6].



**Рис. 9.** Схема «зеленого» синтезу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC та EDTA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC [7].

Автори [7] синтезували нові магнітні наночастинки оксиду заліза, які завантажені тирсовим вуглецем та модифіковані EDTA (EDTA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC), за допомогою низько вартісного біогенного «зеленого» синтезу (рис. 9) для видалення Cd(II) з водного середовища. Максимальна адсорбційна здатність EDTA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC становила 63,3, 22,4 та 25 мг/г і була більшою, ніж максимальна адсорбційна здатність Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC – 51, 18,9 і 15 мг/г при дозі адсорбенту 0,4, 1,2 та 2,0 г/л відповідно. Швидкість адсорбції Cd(II) добре узгоджується з кінетичною моделлю псевдо-другого порядку. Термодинамічні дослідження показали, що адсорбція Cd(II) є здійсненою, спонтанною та ендотермічною за своєю природою. Результати регенераційних досліджень показали, що модифікований EDTA@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SC є перспективним, низько вартісним та екологічно чистим для видалення важких металів зі стічних вод.

Метою роботи [8] була підготовка наноструктур з фотолюмінесценцією для швидкого виявлення бактеріальних збудників. Вуглецеві точки (CDs) були синтезовані гідротермальним методом з використанням екстрактів винограду, лимону та куркуми у присутності етилендіаміну (рис. 10). Потім наночастинки магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> були добуті за допомогою цих біосумісних утримуючих агентів. Нарешті, магнетито-вуглецеві точки були синтезовані як новий магнітний та фотолюмінесцентний нанокомпозит. Вуглецеві точки використовували як нетоксичний датчик фотолюмінесценції для виявлення бактерій *Escherichia coli*. Результати показують гасіння фотолюмінесценції нанокомпозитів за рахунок збільшення кількості бактерій.



**Рис. 10.** Схема отримання вуглецевих квантових точок з екстрактів плодів лимону або винограду [8].

У [9] дослідники повідомляють про «зелене» біосинтетичне спільне осадження наночастинок магнетиту, використовуючи екстракт кореня *Chromolaena odorata*, який виступив осаджувачем і утримувачем 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 фенольний рослинний компонент базифікували 28% водним розчином аміаку до рН 13 і вводили при перемішуванні у розчин прекурсору при 6 мл/хв. до 10 мл. Розчин перемішували протягом 1 год. при 70 °С для повного спільного 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 окисненню. Розміри частинок знаходяться в межах 5,6-16,8 нм. Піки смуг поглинання частинок при



205 нм і 291 нм приписуються коливанням поверхневих плазмонів, а розрахована ширина забороненої зони частинок становить 1,97 еВ. На основі екстракту утворюються 30-кратні однофазні наночастинки магнетиту зі зменшеною шириною забороненої зони, порівняно з голою магнетитовою наночастинкою. Базифікація рослинного екстракту гальмувала співоосадження інших катіонів у розчині, сприяючи утворенню вододисперсних гідрофільних наночастинок.

У роботі [10] синтезовані суперпарамагнітні наночастинки оксиду заліза (SPIONs) екологічно чистим «зеленим» методом (рис. 11). SPIONs, з переважно вуглеводними покриттями, синтезували за допомогою природного підсолоджувача (Stevia) з нульовою калорійністю (як відновник та стабілізатор). Наночастинки SPIONs (менше 25 нм) були дуже стійкі завдяки біомолекулярному покриттю, оскільки дзета-потенціал (-41,1 мВ) створює протилежні сили між наночастинками і заважає їм збиратися. Біогенні SPIONs були спроможні протидіяти ефектам оксидативних метаболітів, згідно дослідження антиоксидантної активності. Такі характеристики синтезованих наночастинок як низька токсичність, біосумісність, потужна магнітна та каталітична поведінка показують їх потенційні можливості у біомедичних застосуваннях.



Рис. 11. Схема «зеленого синтезу магнітних наночастинок [10].

Фермент  $\beta$ -глюкозидази у харчовій промисловості викликає великий інтерес через його роль у перетворенні їжі для отримання функціональних харчових продуктів. У дослідженні [11]  $\beta$ -глюкозидазу ковалентно було іммобілізовано на амінотаніновій кислоті, модифікованій магнітними наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ATA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  MNPs), як біосумісній наноplatformі з модифікованим поліальдегідним пуллуланом в якості крос-ланки для підвищення здатності та сили наночастинки до з'єднання з ферментом. Найвищий відсоток завантаження та іммобілізаційного виходу був отриманий з розчином ферменту 0,1 мг ферменту / мл цитратного буфера (рН=6, 1 М), розчином носія 10 мг цитратного буфера ATA- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / 3 мл (рН=6, 1 М) і розчином поліальдегідного пуллулану 20% загального об'єму реакційної системи. Оптимальні значення рН та температури були виявлені для вільного (рН=5 та температури 30 °С) та іммобілізованого (рН=6 та температури 40 °С) ферменту. Іммобілізований фермент  $\beta$ -глюкозидази зберігає свою активність до 83% після 10 циклів, тому його іммобілізація цим методом є ефективною методикою для покращення властивостей ферменту.

У роботі [12] отримували магнітні наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (з розмірами частинок від ~20 до 25 нм) за методом модифікованого «зеленого» синтезу з використанням екстракту зеленого чаю як відновника та етиленгліколю як розчинника. Було помічено, що час реакції сильно впливав на магнітні та структурні властивості магнітних наночастинок. Зі збільшенням часу реакції було виявлено, що розмір кристаліту збільшується з 7,5 до 12 нм разом з покращенням намагніченості насичення. Магнітні вимірювання показали, що наночастинки були суперпарамагнітними при кімнатній температурі і феромагнітними та суперпарамагнітними – при 60 К. Магнетитові магнітні наночастинки, які приготовані з використанням екстракту зеленого чаю, можуть бути корисними для біозастосувань завдяки їх біосумісності та високій намагніченості насичення.

Fatimah et al. [13] досліджують «зелений» синтез магнітних наночастинок за допомогою екстракту лушпиння *Hausk Parkia speciosa* та їх фотокаталітичну активність. Гетерогенні магнітні наночастинки готували реакцією відновлення між розчином Fe(II) та Fe(III) у присутності лушпиння. Для синтезу магнітних наночастинок, приблизно 10 мл екстракту лушпиння додавали до суміші 20 мл  $\text{Fe}^{3+}$  та 20 мл  $\text{Fe}^{2+}$ , отриманої з розчинів 0,5 М  $\text{FeSO}_4$  та 0,25 М  $\text{FeCl}_3$ . Потім розчинник випарювали, а



порошок отримували сушінням у печі протягом 6 год. Порошок, отриманий після сушіння, прожарювали при 400 °С протягом 2 год. Отримані наночастинки склалися з комбінації частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з розмірами в межах 10-80 нм. Частинки проявляли магнітні властивості, а також чудову фотокаталітичну деградацію барвника бромофенолового синього під впливом УФ та видимого світла, з ефективністю деградації приблизно 98%. Отримані результати вказують на потенційне використання синтезованих «зелених» наночастинок у якості фотокаталізаторів при деградації барвників зі стічних вод.

### Література

- [1] S. Venkateswarlu, B.N. Kumar, B. Prathima, Y. SubbaRao, N.V.V. Jyothi, A novel green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous environment, Arab. J. Chem. 12 (2019) 588–596. doi:10.1016/j.arabjc.2014.09.006.
- [2] V.A. Niraimathee, V. Subha, R.S. Ernest Ravindran, S. Renganathan, Green synthesis of iron oxide nanoparticles from Mimosa pudica root extract, Int. J. Environ. Sustain. Dev. 15 (2016) 227–240. doi:10.1504/IJESD.2016.077370.
- [3] S. Lunge, S. Singh, A. Sinha, Magnetic iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles from tea waste for arsenic removal, J. Magn. Mater. 356 (2014) 21–31. doi:10.1016/j.jmmm.2013.12.008.
- [4] A. Bahadur, A. Saeed, M. Shoaib, S. Iqbal, M.I. Bashir, M. Waqas, M.N. Hussain, N. Abbas, Eco-friendly synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles with tunable size: Dielectric, magnetic, thermal and optical studies, Mater. Chem. Phys. 198 (2017) 229–235. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.05.061.
- [5] S. Kanagasubbulakshmi, K. Kadirvelu, Green synthesis of Iron oxide nanoparticles using Lagenaria siceraria and evaluation of its Antimicrobial activity, Def. Life Sci. J. 2 (2017) 422. doi:10.14429/dlsj.2.12277.
- [6] D.K. Padhi, T.K. Panigrahi, K. Parida, S.K. Singh, P.M. Mishra, Green Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Performance for Cr(VI) Reduction, Phenol Degradation, and Antibacterial Activity, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 10551–10562.

doi:10.1021/acssuschemeng.7b02548.

- [7] N. Kataria, V.K. Garg, Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: Regeneration and mechanism, Elsevier B.V., 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.06.022.
- [8] S. Ahmadian-Fard-Fini, M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of E. coli bacteria, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 203 (2018) 481–493. doi:10.1016/j.saa.2018.06.021.
- [9] E.C. Nnadozie, P.A. Ajibade, Green synthesis and characterization of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using Chromolaena odorata root extract for smart nanocomposite, Mater. Lett. 263 (2020) 127145. doi:10.1016/j.matlet.2019.127145.
- [10] M. Khatami, H.Q. Alijani, B. Fakheri, M.M. Mobasser, M. Heydarpour, Z.K. Farahani, A.U. Khan, Super-paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Greener synthesis using Stevia plant and evaluation of its antioxidant properties, J. Clean. Prod. 208 (2019) 1171–1177. doi:10.1016/j.jclepro.2018.10.182.
- [11] S. Moradi, F. Khodaiyan, S. Hadi Razavi, Green construction of recyclable amino-tannic acid modified magnetic nanoparticles: Application for β-glucosidase immobilization, Int. J. Biol. Macromol. (2019). doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.11.016.
- [12] V.C. Karade, T.D. Dongale, S.C. Sahoo, P. Kollu, A.D. Chougale, P.S. Patil, P.B. Patil, Effect of reaction time on structural and magnetic properties of green-synthesized magnetic nanoparticles, J. Phys. Chem. Solids. 120 (2018) 161–166. doi:10.1016/j.jpcs.2018.04.040.
- [13] I. Fatimah, E. Zunita Pratiwi, W. Prio Wicaksono, Synthesis of magnetic nanoparticles using Parkia speciosa Hassk pod extract and photocatalytic activity for Bromophenol blue degradation, Egypt. J. Aquat. Res. 46 (2020) 35–40. doi:10.1016/j.ejar.2020.01.001.