

УДК 544.77:544.723:620.3:577.112

*І.В. Цихановська<sup>а</sup>, Т.А. Лазарева<sup>а</sup>, О.В. Александров<sup>а</sup>, Т.І. Попова<sup>а</sup>, М.Л. Рябчиков<sup>б</sup>,  
А.О. Коваль<sup>б</sup>, О.А. Бризицька<sup>в</sup>*

## КОМПЛЕКСНЕ ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ НАНОЧАСТИНОК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ІЗ ЖЕЛАТИНОМ ТА ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙ

<sup>а</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

<sup>б</sup> Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна

<sup>в</sup> Національний фармацевтичний університет, м. Харків, Україна

<sup>г</sup> ПВНЗ «Харківський міжнародний медичний університет», м. Харків, Україна

Стабілізація поліфазних систем у сучасних промислових технологіях потребує розробки нових наноструктурованих стабілізаторів. Наукова новизна роботи полягає у теоретичному обґрунтуванні та експериментальній верифікації механізмів міжмолекулярної взаємодії наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> із фібрилярним білком желатином (Gel). Комплексне дослідження проведено із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів: Фур'є-ІЧ-спектроскопії для аналізу конформаційних змін білка, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для детермінації хімічного зв'язку, рентгенофазового аналізу, динамічного розсіювання світла та UV-Vis спектроскопії для оцінки стабільності та розмірних характеристик наноконкомплексів. Встановлено, що формування стабільних супрамолекулярних комплексів «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–желатин» обумовлено синергією електростатичної координації, водневих зв'язків та сил Ван-дер-Ваальса. Методом динамічного розсіювання світла доведено зростання дзета-потенціалу наноконкомплексу до 33–34 мВ, що забезпечує високу седиментаційну стійкість системи. Спектральний аналіз (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та UV-Vis спектроскопія) підтвердив хемосорбцію желатину на поверхні наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> через амінокислотні залишки (Gly, Pro, Hup), що супроводжувалося батохромним зсувом плазмонного резонансу з 215 до 260 нм та збільшенням розміру частинок до 117 нм. Доведено, що амфіфільні та кластерофільні властивості наночастинок магнетиту дозволяють цілеспрямовано модифікувати функціонально-технологічні параметри біополімерних матриць. Отримані результати є фундаментальною базою для проектування стабільних поліфазних систем (гелів, емульсій, піни) у харчовій та фармацевтичній промисловості.

**Ключові слова:** наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, желатин, хемосорбція, стабілізація, наноконкомпозити, дзета-потенціал, супрамолекулярна взаємодія.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2026-166-3-100-110

### *Вступ*

Поліфазно-гетерогенна структура є фундаментальною характеристикою більшості об'єктів агропромислового комплексу. У зв'язку з цим,

стабілізація ліофільних колоїдних систем набуває пріоритетного значення. З позицій колоїдної хімії стійкість таких систем визначається функціонально-технологічними властивостями їхніх базових

© І.В. Цихановська, Т.А. Лазарева, О.В. Александров, Т.І. Попова, М.Л. Рябчиков, А.О. Коваль, О.А. Бризицька, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*І.В. Тsykhanovska, Т.А. Lazareva, О.В. Aleksandrov, Т.І. Popova, М.Л. Riabchykov, А.О. Koval, О.А. Bryzyska*

нутрієнтів: білків, ліпідів та води [1]. Детальний аналіз міжмолекулярних взаємодій є наріжним каменем розробки інноваційних технологій [2], хоча передбачити синергетичні ефекти в багатокомпонентних матрицях залишається складним науковим завданням [3,4].

Інтеграція наноматеріалів у промислові цикли відкриває нові вектори для регулювання властивостей дисперсних середовищ. Взаємодія наночастинок (НЧ) із біополімерами являє собою складний хімічний процес, де визначальними факторами є супрамолекулярна організація НЧ та топологія органічної матриці [5]. Формування гібридних наноструктур дозволяє радикально модифікувати функціональні характеристики гетерогенних систем на макроскопічному рівні. Зокрема, наночастинок оксидів феруму ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), завдяки високій питомій поверхні та здатності до хемосорбції, виступають ефективними регуляторами стабільності білкових композицій [6–8]. Поряд із магнітними НЧ, для оптимізації поліфазних систем використовують наноструктуровані метали та оксиди металів, чия доцільність обумовлена специфікою їхньої морфології та фізико-хімічних констант [8].

Попри наявні напрацювання, механізми стабілізації дисперсій за допомогою наночастинок подвійного оксиду заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) у поєднанні з фібрилярними білками залишаються недостатньо висвітленими [9]. Желатин відіграє важливу роль у сучасній антропогенній діяльності, особливо у фізико-хімії білків (рис. 1) [10]. Особливий науковий інтерес викликає вивчення хемосорбції біополімерів на поверхні магнетиту, що вимагає застосування прецизійних методів аналізу, таких як XPS- та FTIR-спектроскопія [11,12]. Розуміння цих процесів дозволяє прогнозувати конформаційні зміни білкових молекул (зокрема желатину) та їхній вплив на текстуру готової продукції [10,13,14]. Незважаючи на значний потенціал використання НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , технології створення наноструктурованих харчових систем із заданими властивостями потребують глибшого обґрунтування [15].

Метою даної роботи є комплексне фізико-хімічне дослідження характеру взаємодії наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із фібрилярним білком – желатином (Gel) – для встановлення механізмів формування стабільних нанокомпозитів.

#### **Методика експерименту**

*Досліджувані зразки, які використовували в експерименті*

Для проведення досліджень були обрані наночастинок подвійного оксиду дво- та тривалентного заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та фібрилярний білок –

желатин (Gel), оскільки саме ці сполуки мають високий потенціал для покращення функціонально-технологічних характеристик поліфазних систем.

Зразок 1 – ультрадисперсний порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) із середнім розміром частинок ( $70\pm 5$ ) нм (визначено методом сканувальної електронної мікроскопії, SEM) і  $\zeta$ -потенціалом у водних суспензіях ( $35\pm 5$ ) мВ [6]. Порошок одержано за вдосконаленою методикою авторів, що базується на реакції хімічного співосадження солей заліза(II) та (III) у лужному середовищі [6]. Осад промивали дистильованою водою та висушували при температурі  $100^\circ\text{C}$  протягом 60 хв. Одержаний темно-коричневий порошок НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  являє собою суміш оксидів  $\text{FeO}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  із загальним вмістом заліза понад 90%. Синтезовані наночастинок відзначаються високою стабільністю до зовнішніх впливів та окиснення [7].

Зразок 2 – желатин-А (Gel) тваринного походження (екстракт зі свинячої шкіри, bloom=300), виробництва компанії GELITA TM (Німеччина).

Зразок 3 – наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифіковані желатином, тобто система «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel». Модифікацію поверхні НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  здійснювали шляхом поступового додавання 10 мл водного розчину желатину (0,8%) до дисперсії наночастинок (приблизно 100 нм). Одержану суміш інкубували протягом 24 год при температурі ( $38\text{--}40$ ) $^\circ\text{C}$ . Після цього модифіковані частинки відокремлювали за допомогою магнітного колектора та висушували у вакуумі. Подальшу характеристику проводили з використанням методів FTIR, XRD, EDX, UV-Visible та TGA.

Зразок 4 – 3,0% водний розчин желатину (Gel), приготовлений шляхом гідратації необхідної кількості порошку у деіонізованій воді при  $50^\circ\text{C}$  протягом приблизно 15 хв.

Зразки 5, 6 і 7 – амінокислоти з чистотою понад 99%:  $\alpha$ -гліцин (Gly), L-пролін (Pro) та L-гідроксипролін (Hyp), придбані у компанії Sigma-Aldrich (Німеччина).

#### *Методи дослідження*

#### *ІЧ-Фур'є спектроскопія (FTIR)*

Спектри коливальних зразків 1–3 були отримані методом інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FTIR) з використанням інфрачервоного спектрометра з перетворенням Фур'є «Tensor 37» (Bruker Optics, Німеччина). Реєстрацію та оброблення даних здійснювали за допомогою програмного забезпечення OPUS, яке має стандартні функції калібрування. Вимірювання проводили в діапазоні частот  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  у режимі поглинання. Зразки готували у вигляді таблеток із KBr [12,15].

### Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS)

XPS-спектри дослідних зразків (1, 3, 5–7) одержали з використанням електронного спектрометра Axis Ultra DLD XPS (Kratos Analytical Ltd., Велика Британія). Для аналізу застосовували монохроматичне джерело  $AlK\alpha$  (1486,69 eV), напівсферичний аналізатор із системою електростатичних лінз, нейтралізацією заряду, лінією затримки та детектором (DLD). Експерименти проводили при потужності рентгенівського джерела 180 Вт (15 кВ, 12 мА) за тиску нижче  $10^{-8}$  мбар під час аналізу. Оглядові XPS-спектри реєстрували при енергії проходження 160 eV, з кроком 0,25 eV та часом витримки 300 мс на точку даних, при постійному куті зльоту  $90^\circ$ . Спектри високої роздільної здатності для елементів C, O і N отримували при енергії проходження 20 eV, кроці 0,1 eV і часі витримки 300–1000 мс на точку. Оброблення та апроксимація піків виконували за допомогою програмного забезпечення CasaXPS, із застосуванням фону Ширлі та функцій змішаного типу Гаус/Лоренц (70%/30%) без фіксації параметрів піку (енергії зв'язку (BE), повної ши-

рини на половині максимуму (FWHM) і площі/інтенсивності). Енергії зв'язку (BE) фотоелектронних ліній визначали з точністю  $\pm 0,1$  eV. Калібрування шкали BE проводили відносно компонента C 1s аліфатичного вуглецю, прийнятого за 285,0 eV [11].

### Рентгенодифракційна спектроскопія (XRD)

Рентгенівські дифрактограми зразків 1–3 були отримані за допомогою дифрактометра Bruker D8 Advance (Bruker, Німеччина), обладнаного мідним анодом, який працював при напрузі 40 кВ і струмі 40 мА, генеруючи  $CuK\alpha$  випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Зйомку проводили в діапазоні  $2\theta=10-80^\circ$  із кроком  $0,05^\circ$  та швидкістю сканування  $3^\circ/\text{с}$  [14]. Розмір кристалітів розраховували за методом рентгенівського розширення ліній із використанням рівняння Шеррера (1):

$$D=K\cdot\lambda/\beta\cdot\cos\theta, \quad (1)$$

де  $K$  – стала Шеррера (фактор форми), значення якої становить  $0,9-1,0$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ( $1,54056 \text{ \AA}$ );

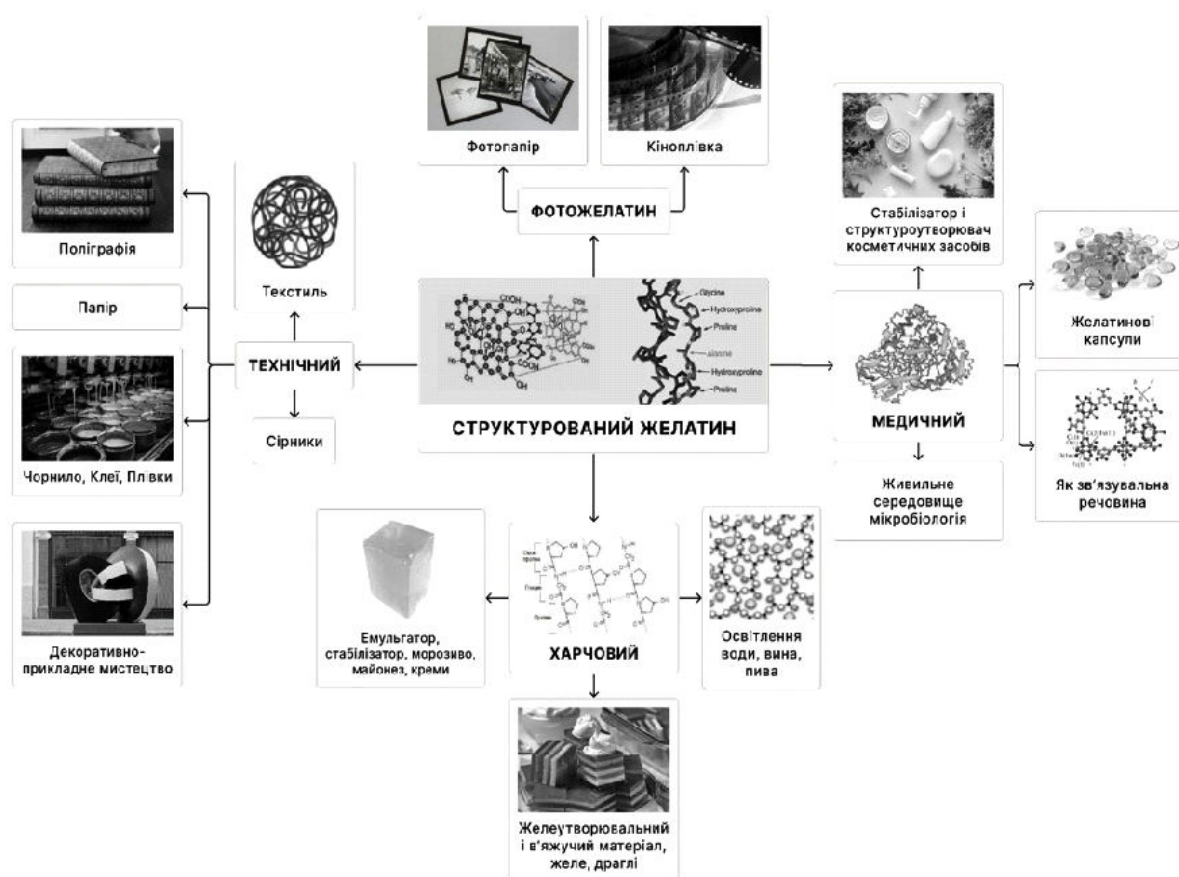


Рис. 1. Промислові сегменти використання структурованого желатину

$\beta$  – ширина піка XRD на половині його висоти (FWHM);  $\theta$  – кут Брегга.

#### Динамічне розсіювання світла (DLS)

Вимірювання  $\zeta$ -потенціалу та гідродинамічного радіуса зразків Gel, НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і наноконкомплексу «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» (у масовому співвідношенні 1:1) проводили методом динамічного розсіювання світла з використанням приладу Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Велика Британія). Дослідження виконували в нейтральному середовищі: у деіонізованій воді з  $\text{pH} \leq 7$  при температурі 296 К, використовуючи аліквоту об'ємом 1 мл [2,3,9].

#### Спектроскопія у видимому та ультрафіолетовому діапазонах (UV-visible spectroscopy)

Первинну характеристику досліджуваних зразків, зокрема визначення їхніх оптичних властивостей, здійснювали методом ультрафіолетової та видимої спектроскопії (UV-Vis) з використанням спектрофотометра UV 1650 PC-Shimadzu B (Shimadzu, Осака, Японія). Вимірювання оптичної густини розчинів проводили у спектральному діапазоні 200–800 нм [9,15].

#### Результати та обговорення

##### Обґрунтування механізму взаємодії Gel з наночастинками $\text{Fe}_3\text{O}_4$

##### Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS)

Рентгенівські фотоелектронні спектри на ділянці O 1s наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та наноасоціатів

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  з амінокислотами наведено на рис. 2. Встановлено, що XPS-спектри O 1s у наноасоціатах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характеризуються піками при 529,5; 531,0; 533,4 та 533,9 еВ, відповідно (рис. 2). Такі значення обумовлені наявністю зв'язків O–H/Fe–O, які формуються внаслідок функціоналізації амінокислотної матриці хімічно активними, амфіфільними наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [9]. Отримані результати узгоджуються з даними інших досліджень композиційних матеріалів, синтезованих на основі наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та триетиленгліколю [13].

На рис. 3 наведені XPS-спектри на ділянці C 1s амінокислот та їх наноасоціатів з НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Піки C 1s в наноасоціаті «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gly» при 284,2 і 288,4 еВ обумовлені зв'язками  $\sigma(\text{C–H})/\sigma(\text{C–N})$  і  $\pi(\text{O–C=O})$ , відповідно. Піки C 1s при 288,8 і 292,6 еВ в наноасоціаті «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Pro» і при 290,6 і 294,4 еВ в наноасоціаті «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Hup» обумовлені зв'язками  $\sigma(\text{C–H})/\pi(\text{O–C=O})$  і  $\sigma(\text{C–N})$ , відповідно. Отже, як у амінокислотах (пролін, гідроксипролін), так і в їх наноасоціатах з НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спостерігається невеликий зсув піків у бік вищої енергії. Це узгоджується з літературними джерелами та може бути пояснене, по-перше, впливом NH-групи гетероциклу бічного ланцюга «Pro» та «Hup», що підсилюється в «Hup» додатково ще й OH-групою. Крім того, наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , вступаючи в електростатичні, стеричні та інші взаємодії з

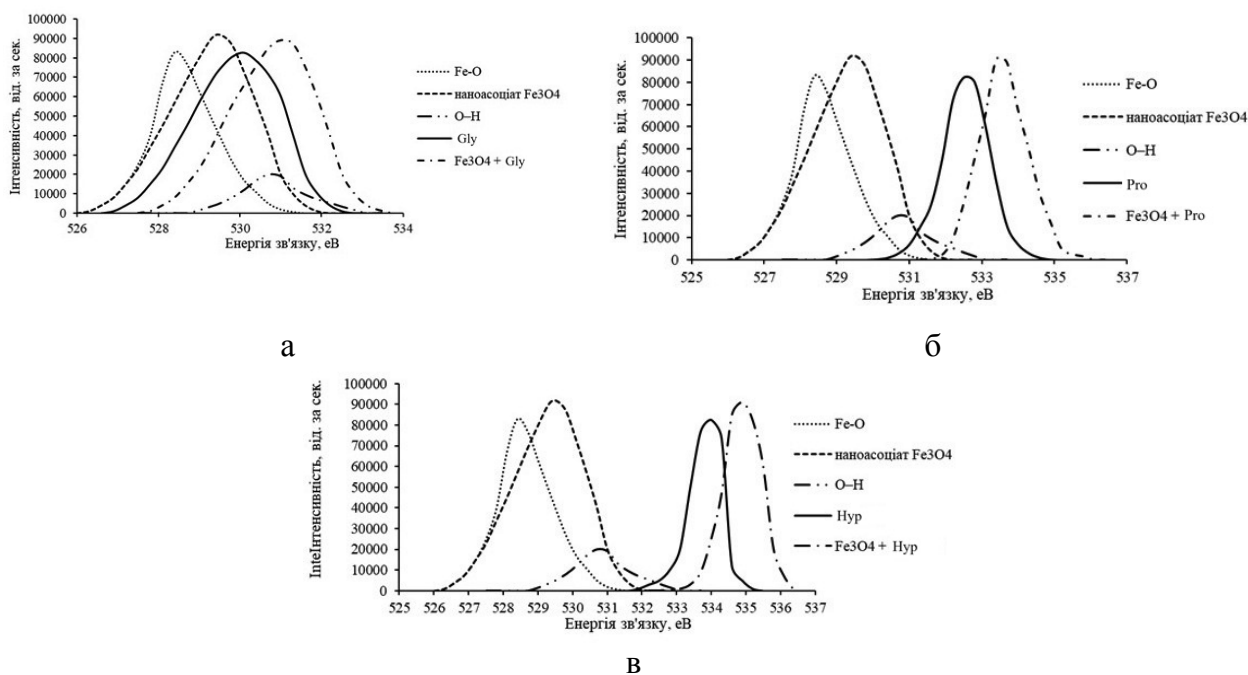


Рис. 2. Рентгенівські фотоелектронні спектри на ділянці O 1s наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та наноасоціатів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з амінокислотами: а – гліцином (Gly); б – проліном (Pro); в – гідроксипроліном (Hup)

біомолекулами, дають свій внесок у формування наноконструкцій на мікро- та макрорівнях [11,13].

#### Рентгенодифракційна спектроскопія (XRD)

Метод рентгенівської дифракції використано для дослідження кристалічної структури та розміру наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і наноконструкцій на їх основі. Формування та стабільність системи «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» підтверджено XRD фазовим аналізом. На рис. 4 приведено дифрактограми дослідних зразків 1, 2, 3 (НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Gel, «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel», відповідно).

Кристалічні фази НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  були ідентифіковані за допомогою XRD-аналізу (рис. 4). Наявність чітко виражених піків Брегга при  $2\theta=30,47^\circ$  (220),  $35,75^\circ$  (311),  $43,51^\circ$  (400),  $53,85^\circ$  (422),  $57,50^\circ$  (511),  $63,11^\circ$  (440) та  $74,54^\circ$  (533) узгоджується з кубічною структурою  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  відповідно до карток JCPDS № 01-089-0691 і № 19-0629 [14]. Це свідчить про те, що досліджуваний зразок 1 складається з фази  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зі шпінелевою кристалічною решіткою. Найінтенсивніший пік спостерігається при  $35,75^\circ$  (площина (311)), що відповідає характерній кристалічній площині структури НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Розрахований за рівнянням Шеррера середній розмір кристалів зразка 1 становить  $70\pm 5$  нм [12]. Відомо, що наявність кисню може спричинити окиснення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\alpha$ -гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) або  $\gamma$ -маггеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Однак XRD-спектр зразка 1 не містить піків, притаманних цим сполукам, що підтверджує високу стійкість синтезованих НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до процесів окиснення.

Широкий дифракційний пік при  $2\theta=22,35^\circ$  належить желатину (Gel), як показано на рис. 4, і відповідає потрійній спіральній структурі кристалічної форми Gel [10]. З аналізу дифрактограм (рис. 4) видно, що XRD-профіль зразка 3 – наноконструкції «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» – характеризується вираженою кристалічністю, наявністю численних піків, типових для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ((220), (311), (400), (511), (440)) та Gel ( $22,35^\circ$ ), що свідчить про формування наноконструкції «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ». Спостерігається зниження інтенсивності дифракційних піків для обох компонентів ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $30,47^\circ$ ,  $35,75^\circ$ ,  $43,51^\circ$ ,  $53,85^\circ$ ,  $57,50^\circ$ ,  $63,11^\circ$ ,  $74,54^\circ$ ; Gel:  $22,35^\circ$ ), що підтверджує хемосорбцію молекул Gel на поверхні наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Згідно з таблицею, кристалічність наноконструкції «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» (зразок 3) зросла з 63% (для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , зразок 1) до 69%.

Таким чином, модифікація наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  желатином прискорює кристалізацію та збільшує розмір кристалітів наноконструкції «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel», що підтверджується розширенням дифракційних піків (рис. 4), оскільки електростатична взаємодія між диполями аміно-, карбоксигруп та дифільними НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спричиняє збільшення молекулярної щільності наноасоціатів «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel». Крім того, це сприяє просторовому перегрупуванню атомів системи, розташовуючи кожен залишковий атом (зокрема, Fe) в більш однорідній та стабільній структурі [8,15].

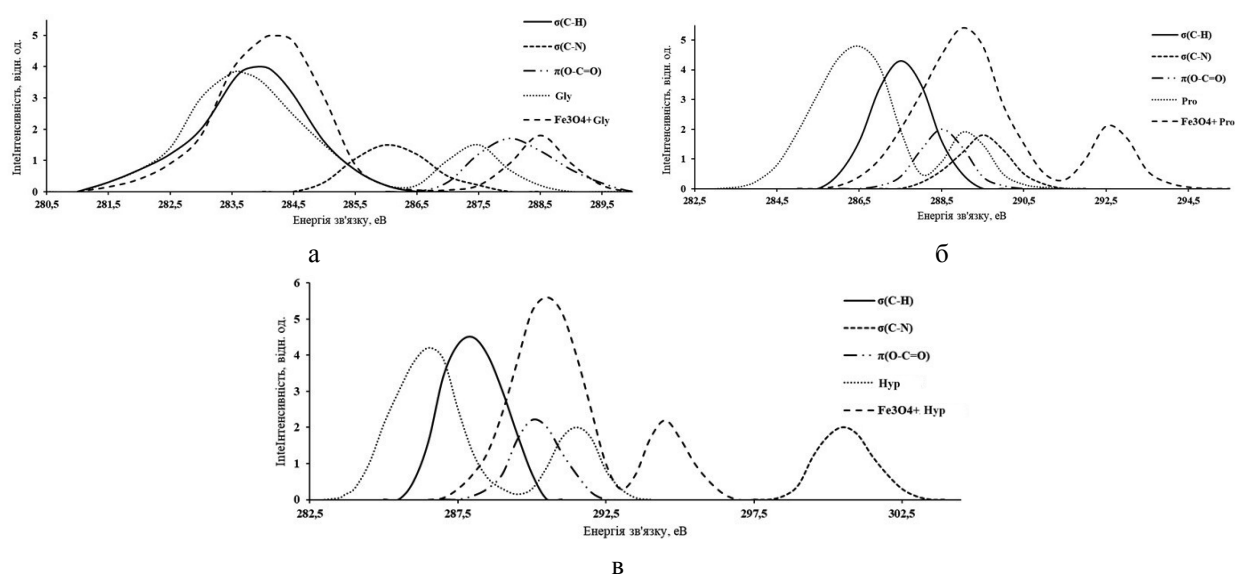


Рис. 3. Рентгенівські фотоелектронні спектри на ділянці C 1s амінокислот: а – гліцина (Gly); б – проліна (Pro); в – гідроксипроліна (Hup) та їх наноасоціатів з НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### Визначення $\zeta$ -потенціалу і гідродинамічного радіусу

Електрокінетичний потенціал визначає стабільність дисперсних систем у водному середовищі. Значення  $\zeta$ -потенціалу більше  $\pm 30$  мВ свідчить про високу стабільність дисперсної системи, у межах від  $\pm 5$  мВ до  $\pm 30$  мВ – про тимчасову стабільність, а менше  $\pm 5$  мВ – про швидку агрегацію частинок та нестабільну дисперсію [3,9]. Вивчено вплив наночастинок оксидів заліза на поверхневий заряд та дисперсність частинок у системі «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» за допомогою вимірювання  $\zeta$ -потенціалу та методу динамічного розсіювання світла (рис. 5).

Згідно з даними, наведеними на рис. 5, спостерігається підвищення електрокінетичного потенціалу дисперсної системи «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» у 1,12–1,14 рази порівняно з НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та у 2,14–2,16 рази відносно Gel. Цей результат узгоджується з висновками, наведеними у працях інших дослідників [2,8,15]. Визначено, що середній гідродинамічний діаметр модифікованих частинок «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» становить  $117,2 \pm 2,34$  нм, що є

меншим у порівнянні з аналогічними біополімерними системами, зокрема на основі крохмалю (283–286 нм) або додецилсульфату натрію (197–483 нм). Отримані результати щодо  $\zeta$ -потенціалу та гідродинамічного діаметра системи «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» узгоджуються з даними UV-Vis спектроскопії та свідчать, що фібрилярний білок желатину запобігає агрегації наночастинок і сприяє збереженню колоїдної стабільності дисперсії. Це підтверджує стабілізуючу роль білкової матриці Gel у структурі системи «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel». Взаємодія Gel з НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводить до зростання електрокінетичного потенціалу за рахунок збільшення поверхневого заряду частинок і пригнічення їх агрегації. Збільшення розміру частинок НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у розчині до 77–78 нм (порівняно з номінальним  $\langle d \rangle \approx 70$  нм) пояснюється утворенням гідратного шару з молекул води на їх поверхні. У кислому середовищі НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  активно взаємодіє з диполями Н, О та іоногенними групами желатину, що сприяє зміцненню зв'язків у сольватних та пептидних комплексах [8,15].

Стабілізація системи «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» за-

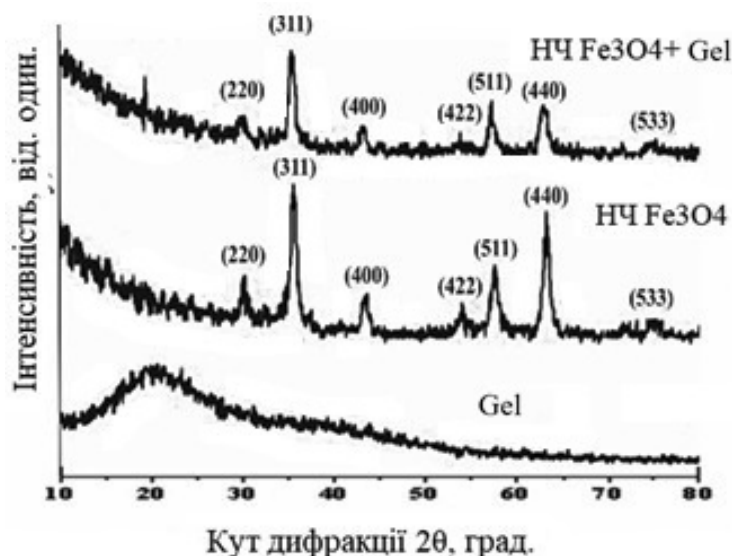


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми дослідних зразків: зразок 1 – НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; зразок 2 – желатин (Gel); зразок 3 – нанокomплекс «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel»

### Структурні властивості наночастинок оксидів заліза, виготовлених з желатином (нанокomплекс «НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel») і без нього (НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) \*

Дослідні зразки	Основний пік $2\theta$ , °	Розмір кристаліту, нм	Кристалічність, %
зразок 1 – НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	35,75	70,04	63,0
зразок 3 – нанокomплекс «НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel»	35,76	79,44	69,0

Примітка: \* – дані є середніми значеннями трьох експериментів.

безпечується формуванням подвійного електричного шару [1,8,15]. У структурі наноконкомплексу частинки НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  локалізуються на межі розподілу фаз Gel/ $\text{H}_2\text{O}$ , де формують мономолекулярний сольватний шар із диполів води, що фіксуються на поверхні твердої фази. Далі цей шар оточується молекулами желатину, які створюють білкову оболонку, зменшують поверхневий натяг і підвищують агрегативну стійкість колоїдної системи. Додаткову стабільність забезпечують кулонівські сили відштовхування між однойменно зарядженими частинками, що зменшують міжчастинкове тертя і сприяють просторовій впорядкованості колоїдної дисперсії. Отже, взаємодія НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із білками, зокрема желатином, підвищує розчинність наночастинок оксидів заліза та сприяє їх ефективному застосуванню в колоїдно-дисперсних системах.

*Спектроскопія у видимому та ультрафіолетовому діапазонах (UV-visible spectroscopy)*

Ультрафіолетовий та видимий (UV-Vis) спектри дослідних зразків 1, 2 і 3 наведено на рис. 6. Аналіз UV-Vis спектрів показав, що для зразка 1 (НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) характерний виражений пік поглинання при 215 нм, зумовлений внутрішнім поглинанням наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Розрахована за рівнянням  $E_g = hc/\lambda$  енергія забороненої зони становить близько 4,2 еВ, що підтверджує ідентифікацію  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [9,15].

У спектрі зразка 2 (Gel) зафіксовано смуги при 210 нм і 235 нм, які відповідають поглинанню пептидних зв'язків та ароматичних і гетероциклічних фрагментів амінокислот відповідно у складних полімерних матрицях [9,15]. Після модифікації желатину наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  спостерігається підвищення інтенсивності поглинання в діапазоні 235–260 нм, описано для Gel-вмісних нанополімерних композицій [5,15].

UV-Vis спектр зразка 3 («НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel»)

характеризується появою смуг поверхневого плазмонного резонансу при 231 нм і 260 нм, що свідчить про стабілізацію наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  желатином, положення та форма плазмонних смуг істотно залежать від морфологічних параметрів, а також від впливу поверхнево-активних речовин, зокрема їх хімічного складу. Чим менші й більш однорідні частинки, тим вужчі смуги поверхневого плазмону та коротші відповідні довжини хвиль. Зі збільшенням середнього розміру частинок з 70 до 79,4 нм відбувається батохромне зміщення  $\lambda_{\text{max}}$  ППР з 215 до 260 нм, що узгоджується з теорією Мі [5,15] та є типовим для Gel-модифікованих наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [5,9,15].

*ІЧ-Фур'є спектроскопія*

За даними FTIR-аналізу зразків НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Gel та «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» встановлено, що поверхня наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у водному середовищі модифікується гідроксид-іонами, що підтверджується смугами при  $\approx 3400$  та  $\approx 1633$   $\text{cm}^{-1}$  [14,15]. У наноконкомпозиті «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» спостерігається зсув і зменшення інтенсивності смуги O–H, що свідчить про координацію гідроксильних груп з атомами Fe.

У спектрі наноконкомпозиту також з'являються додаткові смуги при  $\approx 2360$  і  $\approx 2342$   $\text{cm}^{-1}$ , відсутні у Gel, що вказує на гідрофобні взаємодії аліфатичних амінокислотних залишків [7,9]. Характерні смуги амідних груп Gel (Амід I, II, III) [9,14,15] зазнають зсуву в бік нижчих частот ( $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1642$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{N}-\text{H}) \approx 1527$   $\text{cm}^{-1}$ ), що підтверджує електростатичну взаємодію між амідними групами білка та поверхнею НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [7,14].

Смуги деформаційних коливань C–H і C–C також зміщуються та з'являється нова смуга при  $\approx 1155$   $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про формування гідрофобних взаємодій у наноконкомплексі. Для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характерні піки Fe–O при  $\approx 627$  і  $\approx 575$   $\text{cm}^{-1}$ ;

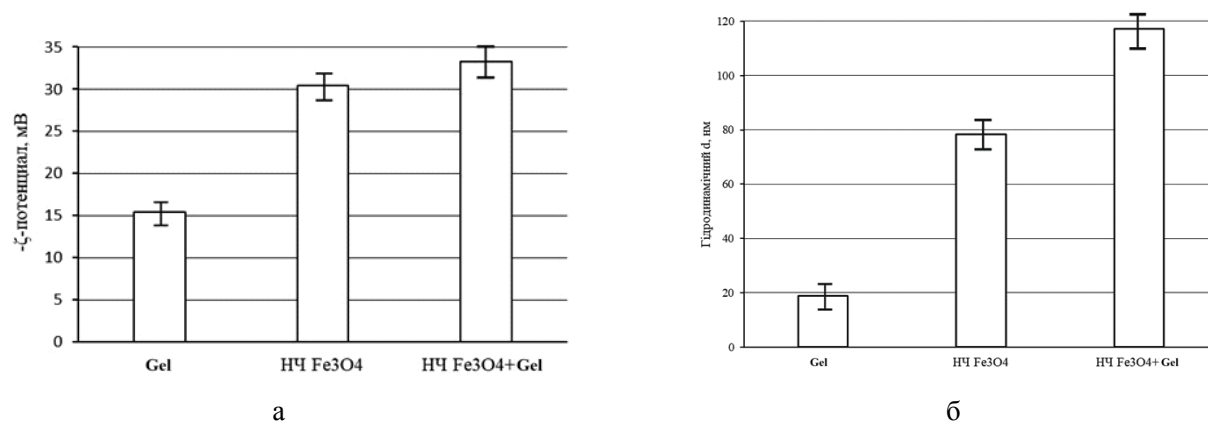


Рис. 5.  $\zeta$ -потенціал і гідродинамічний розмір систем Gel, НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel» у деіонізованій воді (pH $\leq$ 7)

їх зсув у композиті до  $\approx 630$  і  $\approx 588$   $\text{cm}^{-1}$  зумовлений хемосорбцією молекул Gel на поверхні наночастинок. Отримані результати підтверджують формування структурної взаємодії між Gel і НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [7,14].

*Обґрунтування механізму зв'язування желатину наночастинами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Поверхнева хімічна активність НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зумовлена переважно електростатичними взаємодіями, зокрема диполь-дипольними (ван-дер-Ваальсовими) та іонно-дипольними силами. У процесі адсорбції білків на поверхні НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  також задіяні донорно-акцепторні (координаційні) взаємодії, такі як водневі зв'язки [5,9]. Гідрофільні контакти між полярними НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та іоногенними групами білків (C–O, C–N, O–H, S–H) стабілізують систему «білок+НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ », що перешкоджає передчасному формуванню гідрофобних контактів між фрагментами макромолекул і запобігає їхній агрегації [1,15]. Таким чином, під впливом наночастинок магнетиту молекули білків зазнають цілеспрямованих структурних змін, що веде до формування стійких нанокомплексів за рахунок електростатичної самоорганізації [3,13].

На рис. 7 показано комплекс наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з Gel, стабілізований координаційними (донорно-акцепторними) зв'язками між атомами заліза НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та атомами кисню і азоту в залишках гліцину, проліну й гідроксипроліну (основних амінокислот Gel). Додаткову стабілізацію забезпечують електростатичні та гідрофобні взаємодії, зокрема у вигляді «кластерів» гетероциклічних фрагментів залишків проліну та гідроксипроліну [9]. Внаслідок такої взаємодії

формується розгалужена просторова архітектура, де білкова макромолекула відіграє роль захисного екрана, що забезпечує колоїдну та фазову стійкість наноструктурованої композиції [4,15].

#### **Висновки**

1. Обґрунтовано, що в системі «наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ –желатин (Gel)» домінуючим процесом є самоорганізація електростатичних комплексів. Встановлено, що стабілізуювальні та структуроутворювальні властивості НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  визначаються їхньою амфільністю та здатністю до формування супрамолекулярних архітектур через систему водневих зв'язків та електростатичну координацію. Це створює фундамент для прогнозування стабільності поліфазних колоїдних систем.

2. Комплексним фізико-хімічним аналізом підтверджено формування стійкої хемосорбційної взаємодії між білковою матрицею та мінеральною фазою:

– спектральним аналізом (FTIR та UV-Vis) зафіксовано конформаційні зміни Gel та батохромний зсув плазмонного резонансу (до 260 нм), що свідчить про активну участь функціональних груп білка у зв'язуванні з поверхнею магнетиту;

– на підставі визначення електрокінетичних параметрів (DLS) встановлено зростання  $\zeta$ -потенціалу до 33–34 мВ, що забезпечує високу седиментаційну стійкість дисперсій. Збільшення гідродинамічного розміру частинок до 117 нм підтверджує утворення щільної адсорбційної оболонки;

– рентгеновськими методами (XPS та XRD) підтверджено збереження фазової чистоти  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та формування хімічних зв'язків Fe–O/Fe–N з ключовими амінокислотами (Gly, Pro, Hyp), що

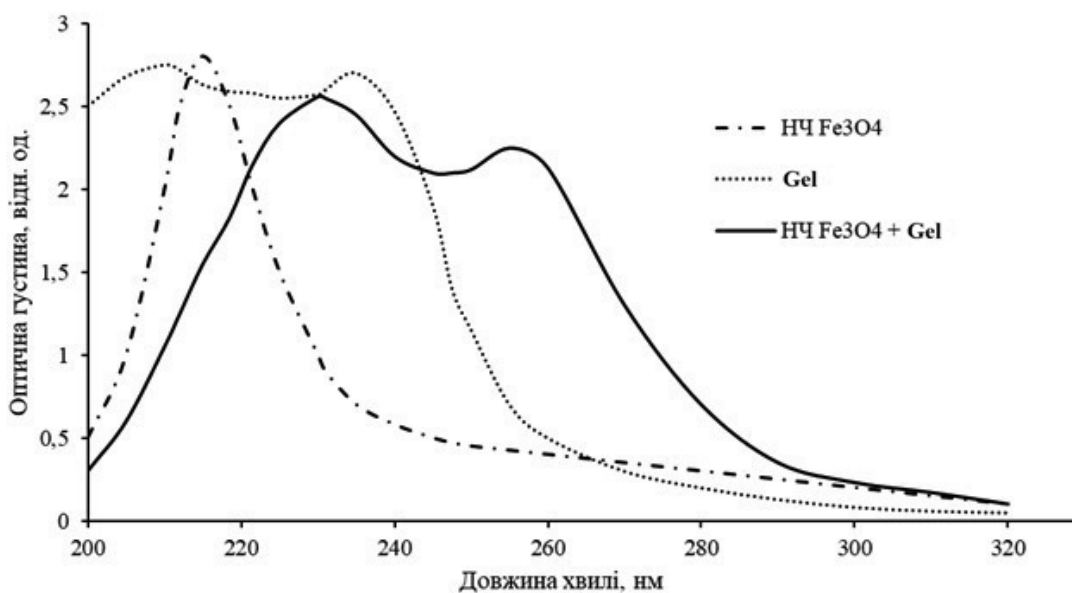


Рис. 6. UV-Vis спектри дослідних зразків: 1 – НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 2 – Gel; 3 – «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel»

доводить роль наночастинок як центрів структу-  
рування.

3. Отримані результати дозволяють моделю-  
вати процеси геле- та піноутворення в складних  
технологічних середовищах. Встановлені закономірності хемосорбції біополімерів на НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  відкривають нові перспективи для цілеспрямованого регулювання властивостей наноструктурованих харчових і фармацевтичних систем, підвищуючи якість та стабільність готової продукції.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dickinson E. Stabilising emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients // *J. Sci. Food Agric.* – 2013. – Vol.93. – No. 4. – P.710-721.

2. Distribution of the sizes of microcapsules in two-phase emulsions for treatment of textile materials / Riabchykov M., Alexandrov O., Lazarieva T., Popova T., Nikulina A., Vilkov S. // *Vlakna a Textil.* – 2019. – Vol.26. – No. 4. – P.47-52.

3. Impact of added food ingredients on foaming and texture of the whipped toppings: a chemometric analysis / Goralchuk A., Gubsky S., Omelchenko S., Riabets O., Grinchenko O., Fedak N., et al. // *Eur. Food Res. Technol.* – 2020. – Vol.246. – P.1955-1970.

4. Harper W.J., Hewitt S.A., Huffman L.M. Model food systems and protein functionality // *Milk proteins: from expression to food.* – Cambridge, MA: Academic Press, 2019. – P.573-598.

5. Sanguansri P., Augustin M.A. Nanoscale materials development – a food industry perspective // *Trends Food Sci. Technol.* – 2006. – Vol.17. – P.547-556.

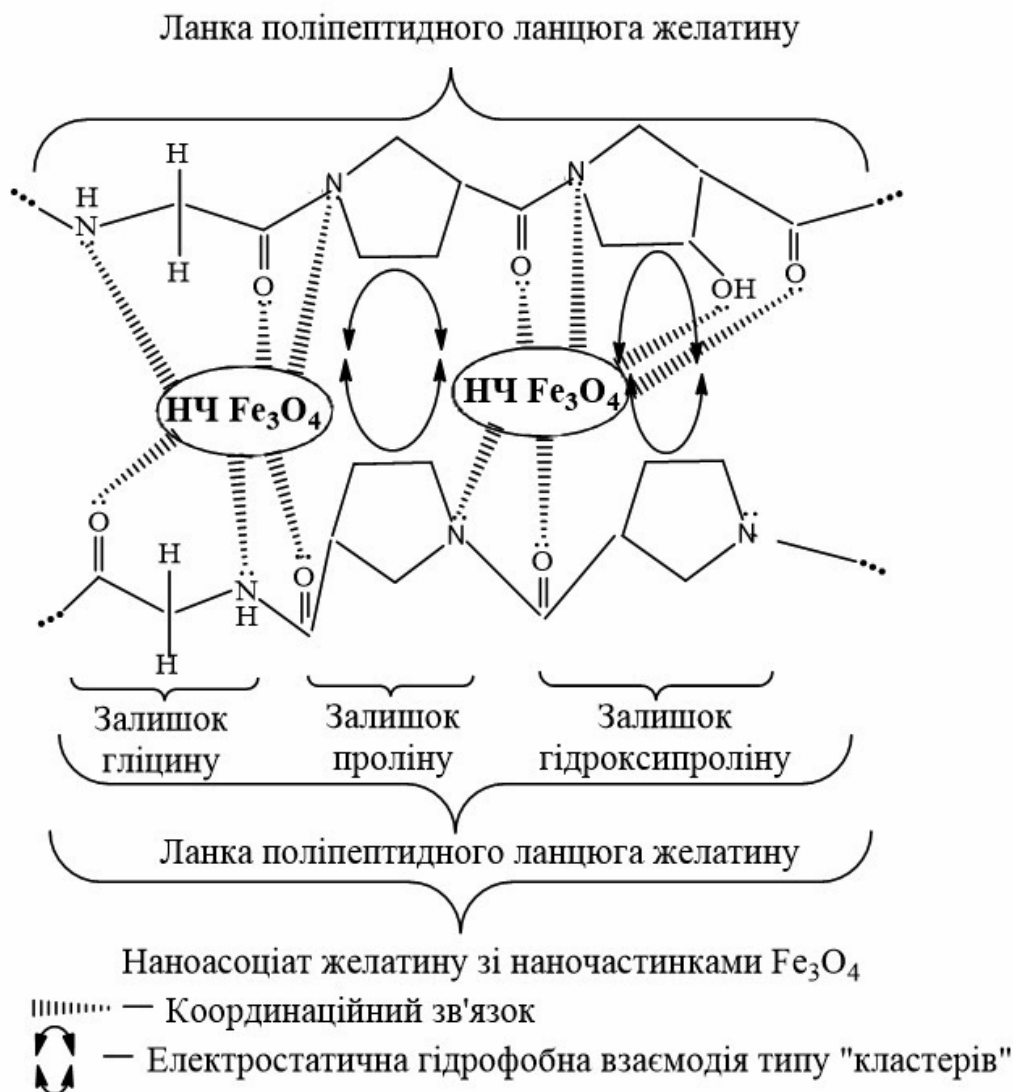


Рис. 7. Електростатичний комплекс «НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Gel»

6. *Substantiation* of the mechanism of interaction between biopolymers of rye-and-wheat flour and the nanoparticles of the magnetofood / Tsykhanovska I., Evlash V., Alexandrov A., Lazarieva T., Svidlo K., Gontar T., et al. // *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – Vol.2/11. – No. 92. – P.70-80.

7. *Mechanism* of fat-binding and fat-contenting of the nanoparticles of a food supplement on the basis of double oxide of two- and trivalent iron / Tsykhanovska I., Evlash V., Oleksandrov O., Gontar T. // *Ukr. Food J.* – 2018. – Vol.7. – No. 4. – P.702-715.

8. *Chavali M.S., Nikolova M.P.* Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology // *SN Appl. Sci.* – 2019. – Vol.1. – Art. No. 607.

9. *Physico-chemical* studies of the interaction mechanism of double and trivalent iron double oxide nano-particles with serpin protein ovalbumin and water / Tsykhanovska I., Riabchykov M., Alexandrov O., Evlash V., Bryzyska O., Gubsky S., et al. // *Chem. Chem. Technol.* – 2023. – Vol.17. – No. 3. – P.481-494.

10. *Mikhailov O.V.* Gelatin as it is: history and modernity // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Vol.24. – No. 4. – Art. No. 3583.

11. *Stevie F.A., Donley C.L.* Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2020. – Vol.38. – No. 6. – Art. No. 063204.

12. *Byler D.M., Susi H.* Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra // *Biopolymers.* – 1986. – Vol.25. – No. 3. – P.469-487.

13. *Interactions* of tetracyclines with ovalbumin, the main allergen protein from egg white: spectroscopic and electrophoretic studies / Dantas M., Tenorio H., Lopes T., Pereira H., Marsaioli A., Figueiredo I., et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2017. – Vol.102. – P.505-514.

14. *Cornell R.M., Schertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. 2nd ed. – Weinheim: VCH Publishers, 2000. – P.142-278.

15. *Technology* of bakery products using magnetofood as a food additive / Tsykhanovska I., Evlash V., Alexandrov O., Riabchykov M., Lazarieva T., Nikulina A., et al. // *Bioenhancement and fortification of foods for a healthy diet.* – Boca Raton: CRC Press, 2022. – P.1-45.

Надійшла до редакції 25.01.2026

Надійшла після виправлення 30.04.2026

Прийнята до публікації 12.05.2026

Опублікована 26.06.2026

## COMPREHENSIVE PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NANOPARTICLES AND GELATIN AND THE FORMATION OF NANOSTRUCTURED COMPOSITIONS

*I.V. Tsykhanovska*<sup>a</sup>, *T.A. Lazareva*<sup>a</sup>, *O.V. Aleksandrov*<sup>a</sup>,  
*T.I. Popova*<sup>a</sup>, *M.L. Riabchykov*<sup>b</sup>, *A.O. Koval*<sup>c</sup>,  
*O.A. Bryzyska*<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>b</sup> Lutsk National Technical University, Lutsk, Ukraine

<sup>c</sup> National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine

<sup>d</sup> Privat Higher Educational Institution «Kharkiv International Medical University», Kharkiv, Ukraine

\* e-mail: oksanabrizi69@gmail.com

The stabilization of polyphase systems in modern industrial technologies requires the development of novel nanostructured stabilizers. The scientific novelty of this work lies in the theoretical substantiation and experimental verification of the mechanisms of intermolecular interactions between  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the fibrillar protein gelatin. A comprehensive study was conducted using advanced physicochemical analytical techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy to analyze protein conformational changes, X-ray photoelectron spectroscopy to determine chemical bonding, X-ray diffraction, dynamic light scattering, and UV-Vis spectroscopy to evaluate the stability and size characteristics of the nanocomplexes. It was established that the formation of stable « $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -gelatin» supramolecular complexes is driven by the synergy of electrostatic coordination, hydrogen bonding, and van der Waals forces. Dynamic light scattering analysis demonstrated an increase in the  $\zeta$ -potential of the nanocomplex to 33–34 mV, ensuring high sedimentation stability of the system. Spectral analysis (X-ray photoelectron and UV-Vis spectroscopies) confirmed the chemisorption of gelatin onto the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle surface via amino acid residues (Gly, Pro, Hyp), accompanied by a bathochromic shift of the surface plasmon resonance from 215 nm to 260 nm and an increase in particle size to 117 nm. It was proven that the amphiphilic and clusterophilic properties of magnetite nanoparticles allow for the targeted modification of the functional and technological parameters of biopolymer matrices.

The results provide a fundamental basis for the design of stable polyphase systems (gels, emulsions, foams) in the food and pharmaceutical industries.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles; gelatin; chemisorption; stabilization; nanocomposites; zeta potential; supramolecular interaction.

### REFERENCES

- Dickinson E. Stabilising emulsion-based colloidal structures with mixed food ingredients. *J Sci Food Agric.* 2013; 93(4): 710-721. doi: 10.1002/jsfa.6013.
- Riabchykov M, Alexandrov O, Lazarieva T, Popova T, Nikulina A, Vilkov S. Distribution of the sizes of microcapsules in two-phase emulsions for treatment of textile materials. *Vlakna a Textil.* 2019; 26(4): 47-52.
- Goralchuk A, Gubsky S, Omel'chenko S, Riabets O, Grinchenko O, Fedak N, et al. Impact of added food ingredients on foaming and texture of the whipped toppings: a chemometric analysis. *Eur Food Res Technol.* 2020; 246: 1955-1970. doi: 10.1007/s00217-020-03547-3.

4. Harper WJ, Hewitt SA, Huffman LM. Model food systems and protein functionality. In: *Milk proteins: from expression to food*. Elsevier; 2020. p. 573-598. doi: 10.1016/B978-0-12-815251-5.00015-3.

5. Sanguansri P, Augustin MA. Nanoscale materials development – a food industry perspective. *Trends Food Sci Technol*. 2006; 17: 547-556. doi: 10.1016/j.tifs.2006.04.010.

6. Tsykhanovska I, Evlash V, Alexandrov A, Lazariya T, Svidlo K, Gontar T, et al. Substantiation of the mechanism of interaction between biopolymers of rye-and-wheat flour and the nanoparticles of the magnetofood. *East Eur J Enterprise Technol*. 2018; 2/11(92): 70-80. (in Ukrainian). doi: 10.15587/1729-4061.2018.126358.

7. Tsykhanovska I, Evlash V, Oleksandrov O, Gontar T. Mechanism of fat-binding and fat-contenting of the nanoparticles of a food supplement on the basis of double oxide of two- and trivalent iron. *Ukr Food J*. 2018; 7(4): 702-715. doi: 10.24263/2304-974X-2018-7-4-14.

8. Chavali MS, Nikolova MP. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Appl Sci*. 2019; 1: 607. doi: 10.1007/s42452-019-0592-3.

9. Tsykhanovska I, Riabchykov M, Alexandrov O, Evlash V, Bryzyska O, Gubsky S, et al. Physico-chemical studies of the interaction mechanism of double and trivalent iron double oxide nano-particles with serpin protein ovalbumin and water. *Chem Chem Technol*. 2023; 17(3): 481-494. doi: 10.23939/chcht17.03.481.

10. Mikhailov OV. Gelatin as it is: history and modernity. *Int J Mol Sci*. 2023; 24(4): 3583. doi: 10.3390/ijms24043583.

11. Stevie FA, Donley CL. Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy. *J Vac Sci Technol A*. 2020; 38(6): 063204. doi: 10.1116/6.0000412.

12. Byler DM, Susi H. Examination of the secondary structure of proteins by deconvolved FTIR spectra. *Biopolymers*. 1986; 25(3): 469-487. doi: 10.1002/bip.360250307.

13. Dantas M, Tenorio H, Lopes T, Pereira H, Marsaioli A, Figueiredo I, et al. Interactions of tetracyclines with ovalbumin, the main allergen protein from egg white: spectroscopic and electrophoretic studies. *Int J Biol Macromol*. 2017; 102: 505-514. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.04.052.

14. Cornell RM, Schertmann U. *The iron oxides: structure, properties, occurrence and uses*. 2nd ed. Weinheim: VCH Publishers; 2000. p. 142-278.

15. Tsykhanovska I, Evlash V, Alexandrov O, Riabchykov M, Lazariya T, Nikulina A, et al. Technology of bakery products using magnetofood as a food additive. In: Paredes-Lopez O, Shevchenko O, Stabnikov V, Ivanov V, editors. *Bioenhancement and fortification of foods for a healthy diet*. Boca Raton: CRC Press; 2022. p. 1-45. doi: 10.1201/9781003225287.