



UDC 546.723-31:537.622.6:544.478-03:544.723.2

## MULTIFUNCTIONALITY OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON COPPER-ZINC FERRITE

Vita V. Datsenko<sup>1</sup>, Elina B. Khobotova<sup>1\*</sup>, Olena A. Belichenko<sup>1</sup>, Olexander V. Vankevich<sup>2</sup><sup>1</sup>Kharkiv National Automobile and Highway University, 25 Yaroslav Mudry Str., Kharkiv, 61002, Ukraine<sup>2</sup>V. N. Karazin Kharkov National University, 4 Svobody Square, Kharkiv, 61022, Ukraine

Received 15 September 2021; accepted 11 November 2021; available online 21 December 2022

### Abstract

**Aim.** Study of the properties of a composite ferrite-containing material (CFM) obtained by coprecipitation by adding  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to a sulfate copper-zinc electrolyte with heating, successive introduction of a NaOH solution to pH 10–10.5 and an oxidizing agent  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . **Methods.** The mineral composition of the CFM was determined by X-ray phase analysis, and the elemental composition was determined by the method of electron probe microanalysis. IR spectra were obtained in KBr pellets on a Fourier IR spectrophotometer. The magnetization of the CFM samples was determined by the Faraday method on a ballistic magnetometer. The photocatalytic and sorption properties of CFM were studied spectrophotometrically during the purification of solutions from organic dyes methyl violet MV, methylene blue MB, and Congo red CR. **Results.** The main phase of the CFM is ferrite  $\text{Zn}_{1.66}\text{Cu}_{0.448}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_4$ , and the additional phases are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$ . The surface functional groups Fe–O–H, Zn–O–H and O–H determine the negative charge of the surface of the ferrite phase and the choice of sorbates in the adsorption purification of waters. Ferrite nanoparticles are superparamagnetic with a specific saturation magnetization of 19.5 emu/g. CFM exhibits photocatalytic activity with respect to organic dyes, which decreases with time as a result of the adsorption of dyes. CFM acts as an adsorbent, most effectively when the ratio "ferrite: dye MB"  $\geq 500$  with a sorption exchange capacity of 1.9 mg/g. **Conclusions.** CFM exhibits the properties of a superparamagnetic, adsorbent, and photocatalyst. Water purification from organic dyes is associated with the simultaneous occurrence of processes of photocatalytic degradation of dyes and their adsorption on the ferrite surface.

**Keywords:** composite material; ferrite; chemical composition; minerals; superparamagnetism; photocatalysis; sorption.

## БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНІСТЬ КОМПЗИТНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ МІДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРИТУ

Віта В. Даценко<sup>1</sup>, Еліна Б. Хоботова<sup>1\*</sup>, Олена А. Беліченко<sup>1</sup>, Олександр В. Ванькевич<sup>2</sup><sup>1</sup>Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна<sup>2</sup>Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

### Анотація

**Мета.** Вивчення властивостей композитного матеріалу (КФМ), що містить ферит, отриманого методом співосадження при додаванні  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до сульфатного мідно-цинкового електроліту при нагріванні, послідовному введенні розчину NaOH до pH 10-10.5 і окисника  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . **Методи.** Мінеральний склад КФМ визначали методом рентгенофазового аналізу, а елементний склад – методом електронно-зондового мікроаналізу. ІЧ спектри отримані в таблетках KBr на Фур'є ІЧ-спектрофотометрі. Намагніченість зразків КФМ визначали методом Фарадея на балістичному магнітометри. Фотокаталітичні і сорбційні властивості КФМ вивчали спектрофотометрично при очищенні розчинів від органічних барвників метилвіолету MB, метиленового синього MS і Конго червоного KC. **Результати.** Основною фазою КФМ є ферит  $\text{Zn}_{1.66}\text{Cu}_{0.448}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_4$ , а додатковими фазами:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CuO}$ . Поверхневі функціональні групи Fe–O–H, Zn–O–H і O–H визначають негативний заряд поверхні феритної фази і вибір сорбату при адсорбційному очищенні вод. Наночастинки фериту суперпарамагнітні при питомій намагніченості насичення 19.5 ем/г. КФМ проявляє фотокаталітичну активність по відношенню до органічних барвників, яка зменшується в часі в результаті адсорбції барвників. КФМ діє як адсорбент, найбільш ефективно при відношенні «феррит: барвник MB»  $\geq 500$  з сорбційною обмінною ємністю 1.9 мг/г. **Висновки.** КФМ проявляє властивості суперпарамагнетика, адсорбенту і фотокаталізатора. Очищення вод від органічних барвників пов'язана з одночасним протіканням процесів фотокаталітичної деградації барвників і їх адсорбції на поверхні фериту.

**Ключові слова:** композитний матеріал; ферит; хімічний склад; мінерали; суперпарамагнетизм; фотокаталіз; сорбція.

\*Corresponding author: e-mail: elinahobotova@gmail.com

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДНО-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

Вита В. Даценко<sup>1</sup>, Элина Б. Хоботова<sup>1\*</sup>, Елена А. Беличенко<sup>1</sup>, Александр В. Ванькевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Ярослава Мудрого, 25, Харьков, 61002, Украина

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

### Аннотация

Цель. Изучение свойств композитного феррит-содержащего материала (КФМ), полученного методом соосаждения при добавлении  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  к сульфатному медно-цинковому электролиту при нагревании, последовательном введении раствора  $\text{NaOH}$  до pH 10–10.5 и окислителя  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Методы. Минеральный состав КФМ определяли методом рентгенофазового анализа, а элементный состав – методом электронно-зондового микроанализа. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре. Намагниченность образцов КФМ определяли методом Фарадея на баллистическом магнитометре. Фотокаталитические и сорбционные свойства КФМ изучали спектрофотометрически при очистке растворов от органических красителей метилвиолета MB, метиленового синего MC и Конго красного KK. Результаты. Основной фазой КФМ является феррит  $\text{Zn}_{1.66}\text{Cu}_{0.448}\text{Fe}_{3.77}\text{O}_4$ , а дополнительными фазами:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ . Поверхностные функциональные группы Fe–O–H, Zn–O–H и O–H определяют отрицательный заряд поверхности ферритной фазы и выбор сорбатов при адсорбционной очистке вод. Наночастицы феррита суперпарамагнитные при удельной намагниченности насыщения 19.5 emu/g. КФМ проявляет фотокаталитическую активность по отношению к органическим красителям, которая уменьшается во времени в результате адсорбции красителей. КФМ действует как адсорбент, наиболее эффективно при отношении «феррит : краситель MB»  $\geq 500$  с сорбционной обменной емкостью 1.9 мг/г. Выводы. КФМ проявляет свойства суперпарамагнетика, адсорбента и фотокатализатора. Очистка вод от органических красителей связана с одновременным протеканием процессов фотокаталитической деградации красителей и их адсорбции на поверхности феррита.

**Ключевые слова:** композитный материал; феррит; химический состав; минералы; суперпарамагнетизм; фотокатализ; сорбция.

### Введение

Актуальной задачей химической технологии является переработка промышленных отходов в новые функциональные материалы с улучшенными техническими свойствами. Из отвальных доменных шлаков изготавливают щелочные вяжущие вещества [1], металлургические шлаки различного происхождения после соответствующей активации используют как адсорбенты органических загрязнителей вод [2–4]. Металлосодержащие сточные воды гальванических предприятий могут служить ресурсами получения функциональных материалов. Из гальванических шламов возможно получение ферритов [5; 6]. Ферриты сочетают намагниченность с полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами. В литературе рассмотрены различные методы получения стабильных наноразмерных частиц ферритов и направления их применения [7]. Ферриты получают гидротермальным и золь-гель методом, соосаждением, сонохимически, механическим высокоэнергетическим измельчением, используют искровое плазменное спекание, микроволновый нагрев [7; 8]. Авторы [9] описывают синтез нанокристаллических порошков  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  методом совместного осаждения из катионов

$\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в кипящей водной среде. Доказано формирование сложной магнитной структуры порошков, расширяющее перспективы использования наноразмерных ферритов для создания различных магнитных устройств, увеличения плотности магнитной записи информации. Рассмотрено применение наночастиц ферритов в качестве катализаторов процессов, протекающих в органических системах: фотокаталитического разложения, реакций дегидрирования, окисления и др. [7; 10]. Нанокompозитные ферриты находят широкое применение в качестве магнитосорбентов. Сорбенты, полученные гидротермальным способом [11] или методом соосаждения [12] использовали для сорбционного выделения полициклических ароматических углеводов (ПАУ), органических красителей и др. органических соединений. Существующее многообразие методов получения ферритсодержащих нано-материалов и направлений их использования доказывает актуальность существующей проблемы. Вместе с тем, зависимость свойств различных нанокompозитов от метода синтеза остается малоизученной.

Цель работы заключалась в изучении свойств композитного феррит-содержащего материала (КФМ), полученного методом соосаждения из медно-цинковых сточных вод.

### Материалы и методы исследования

Композитный материал на основе ферритов меди и цинка получен при добавлении в определенной пропорции  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  к сульфатному медно-цинковому электролиту – отходу гальванического производства – при нагревании, дальнейшем добавлении раствора  $\text{NaOH}$  до pH 10–10.5, введении в раствор окислителя  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и отмывке ферритов от растворимых примесей [13].

Минеральный состав первичного и отмытого от примесей композитного материала определяли рентгенофазовым анализом. Дифрактограммы получены на дифрактометре «Siemens D500» с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ), графитовым

монохроматором на вторичном пучке, геометрией Брэгга-Брентано. Расчет рентгенограмм образцов выполнен по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [14].

Элементный состав КФМ определяли электронно-зондовым микроанализом (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой микрорентгеновского анализа INCA. Локальность анализа по глубине составляла около 5 мкм. Отклонения в определении массовых долей элементов составляли 1.5–8.5 %. В таблице 2 приведен оксидный состав композитного материала, рассчитанный по результатам элементного состава.

Table 1

Results of X-ray phase analysis of composite material

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа композитного материала

Sample	Phase, crystallographic group	Wt%	Lattice parameters, $\text{\AA}$ , °	The average crystallite size, nm
Initial sample	Spinel $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ , $Fd3m$	46	$a=8.4266$	7
	Thenardite $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $Fddd$	34	$a=5.8567$ ; $b=12.2968$ ; $c=9.8115$	69
	Aphthitalite $\text{KNaSO}_4$ , $P3m1$	18	$a=5.6257$ ; $c=7.2238$	14
	Tenorite $\text{CuO}$ , $C2/c$	2	$a=4.6890$ ; $b=3.4132$ ; $c=5.1635$ ; $\beta=99.438$	94
After water washing	Spinel $\text{Fe}_x\text{Zn}_y\text{Cu}_z\text{O}_4$ , $Fd3m$	47	$a=8.256$	13
	Maghemite $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $P-43m$	36	$a=8.3650$	4
	Thenardite $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $Fddd$	9	$a=5.8507$ ; $b=12.2837$ ; $c=9.8047$	58
	Tenorite $\text{CuO}$ , $C2/c$	7	$a=4.6809$ ; $b=3.4140$ ; $c=5.1324$ ; $\beta=99.685$	77
	Aphthitalite $\text{KNaSO}_4$ , $P3m1$	1	$a=5.6286$ ; $c=7.1780$	41

Table 2

Elemental composition of CFM

Таблица 2

Элементный состав КФМ	
Oxide	Wt %
Na	3.55
K	0.86
Al	0.05
Fe	46.29
Cu	8.47
Zn	10.78
S	1.56
O	28.45

ИК спектры получены в таблетках  $\text{KBr}$  на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer) в интервале  $450\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  с разрешением по волновым числам  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Намагниченность образцов КФМ определяли методом Фарадея с использованием баллистического магнитометра при температуре 303 К по относительной удельной намагниченности эталонного образца никеля  $54.5 \text{ emu/g}$ .

Насыпная плотность КФМ равна  $1.116 \text{ г/см}^3$ . Образец КФМ измельчали в агатовой ступке до прохождения частиц через сито  $0.315 \text{ мм}$ , средняя плотность после измельчения  $1.475 \text{ г/см}^3$ . Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости на поверхностиметре ПСХ-10,  $S_{\text{уд.}} = 1426 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Фотокаталитические и сорбционные свойства композитного материала изучали при очистке водных растворов от

органических красителей метилвиолета МВ, метиленового синего МС (катионные красители) и Конго красного КК (анионный краситель). Концентрации красителей определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPEKOL 11 относительно дистиллированной воды при длинах волн  $\lambda=620$  нм (МВ, МС) и  $\lambda=500$  нм (КК).

### Результаты и обсуждение

**Минеральный и оксидный состав композитного материала.** Согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 1), в образце КФМ материала присутствует ферритная фаза в виде шпинели с общей формулой  $Fe_xZn_yCu_zO_4$  и остаточные количества других фаз. Массовые доли  $Na_2SO_4$  и  $KNaSO_4$  после отмывки существенно уменьшились, что свидетельствует о возможности их полного удаления. Зарегистрированы малые массовые доли  $CuO$ , не включенного в состав феррита. Данная фаза характерна для материала и до его отмывки. Присутствие маггемита в отмытом образце свидетельствует о некоторой неустойчивости ферритной фазы, так как до промывания водой свободный  $Fe_2O_3$  отсутствовал.

Полученный после отмывки водой композит изучен на стойкость к воде. После

длительной выдержки его в водной фазе, как показали опыты по качественному анализу, отсутствуют ионы  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$ . Стойкость феррита меньше в слабокислых средах. В кислом фильтрате после выдержки в нем КФМ зарегистрированы ионы  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$ .

Сравнение результатов минерального и элементного состава КФМ (табл. 1 и 2) позволяет рассчитать отношение меди и цинка в мультиметаллическом феррите. При расчете учитывались количества свободных  $CuO$  и  $Fe_2O_3$ . Общая формула ферритной фазы  $Zn_{1.66}Cu_{0.448}Fe_{3.77}O_4$ , отношение  $Zn : Cu = 3.7 : 1$ . С позиций использования данного композиционного материала как сорбента и фотокатализатора наличие многокомпонентности в виде ферритов переменного состава и нерастворимых оксидов  $CuO$ ,  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$  не является критичным.

**Результаты ИК-спектроскопического исследования.** Для образца ферритсодержащего материала в спектральном диапазоне от 500 до 1050  $cm^{-1}$  наблюдаются широкие полосы поглощения, ассоциируемые с решеточными колебаниями  $Fe-O$ -,  $Cu-O$ - и  $Zn-O$ -связей (рис. 1). Интерпретация полос поглощения ИК-спектров КФМ суммирована в таблице 3.

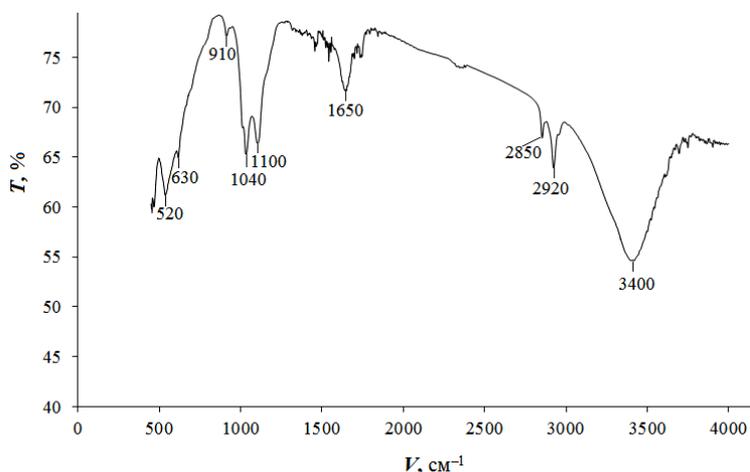


Fig. 1. IR spectrum of CFM. OX axis is wavenumber  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ; OY axis is percentage transmission in relation to air  $T$ , %.

Рис. 1. ИК-спектр КФМ. По оси ОХ – волновое число  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ; по оси ОУ – процентное пропускание по отношению к воздуху  $T$ , %.

Наличие полос поглощения, соответствующих ОН-группам, свидетельствует о высокой активности поверхности микрочастиц ферритов, так как присутствие оборванных связей может способствовать протеканию абсорбции [8]. Наличие ОН-групп позволяет наночастицам магнетита

проявлять адгезию по отношению к полимерным защитным покрытиям [20]. Наличие поверхностных ОН-групп определяет отрицательный заряд поверхности ферритной фазы и смещение рН водной фазы при погружении в нее феррита до 6.5. Отрицательно заряженная поверхность

ферритных частиц является важным фактором, определяющим природу сорбатов в адсорбционной очистке вод.

Table 3

## Position of the absorption band maxima in the IR CFM spectrum

Таблица 3

## Положение максимумов полос поглощения в ИК-спектре КФМ

Interpretation	Band position, cm <sup>-1</sup>	References
Bond vibrations Fe–O (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); Cu–O (CuFeO <sub>4</sub> )	520, 540, 560	[15–18]
Bond vibrations Fe–O (in spinels); Zn–O	620, 630	[15, 16]
Deformation vibrations of the group Zn–O–H; bond valence vibrations Fe–O in spinels	910	[16]
Deformation vibrations of the group Fe–O–H	1040, 1050	[16]
Asymmetric valence vibrations of group SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1100, 1110	[17]
Deformation vibrations of the bond O–H	1650	[17]
Group vibrations SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2850, 2920, 2930	[19]
Stretching vibrations of O–H groups in adsorbed associates and end groups of water	3400	[17]

Магнитные свойства феррит-содержащего материала.

Основные результаты представлены в виде зависимости (рис. 2) удельной намагниченности образца  $\sigma$  от напряженности магнитного поля  $H$  до 18 кЭ (1432440 А/м). Согласно полученным зависимостям, удельная намагниченность насыщения для образца равна 19.5 емг/г. Прямой и обратный ход полевой зависимости удельной намагниченности практически совпадает, остаточная намагниченность феррита отсутствует. Профиль  $\sigma$ – $H$  демонстрируют тенденцию к насыщению в умеренных магнитных полях, обнаруживая суперпарамагнитное поведение частиц. Такой характер изменения удельной намагниченности характерен для наноразмерных частиц [21], что подтверждают данные рентгенофазового анализа (табл. 1). Размеры частиц шпинелей  $Fe_xZn_yCu_zO_4$  7–13 нм. Полученный КФМ можно отнести к категории магнитомягких материалов.

Сорбционные и фотокаталитические свойства КФМ. Полученный феррит-

содержащий материал, обладает рядом характеристик, обуславливающих возможность проявления им фотокаталитической и сорбционной активности: соответствующим минеральным составом и наличием в составе феррита полупроводника  $n$ -типа ZnO (с шириной запрещенной зоны  $E_g=3.36$  эВ [22]),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $E_g=2.2$  эВ) [23] и  $p$ -типа CuO ( $E_g=1.2$  эВ [24]), нанокристалличностью, суперпарамагнитными свойствами, наличием определенных поверхностных функциональных групп.

На проявление ферритным материалом фотокаталитической активности указывает ряд признаков. 1) Процесс деградации красителя сопровождается выделением бесцветного газа, что уже отмечалось в работах [25] для фотокаталитической минерализации органических красителей с образованием CO<sub>2</sub> и появлением ионов хлора. Нами обнаружены ионы хлора в качественной реакции с AgNO<sub>3</sub>.

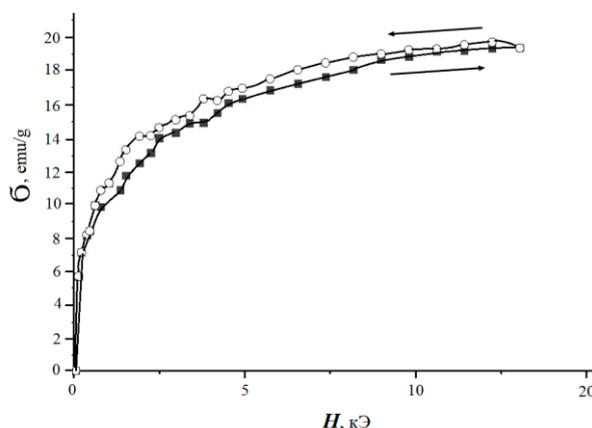


Fig. 2. Dependences of the specific magnetization of CFM particles on the magnetic field strength

Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности частиц КФМ от напряженности магнитного поля

2) В процессе очистки раствора от красителей увеличивается рН раствора. В случае красителя МВ рН возрастает от 6.5 до рН 9.8–10.8. Это может быть связано с появлением ионов  $\text{OH}^-$  в окислительной полуреакции с участием радикалов  $\text{OH}^\bullet$ ,

возникающих при фотокатализе. Зависимость скорости обесцвечивания растворов МВ от доз феррита (рис. 3), так как скорость фотокаталитической реакции определяется количеством катализатора.

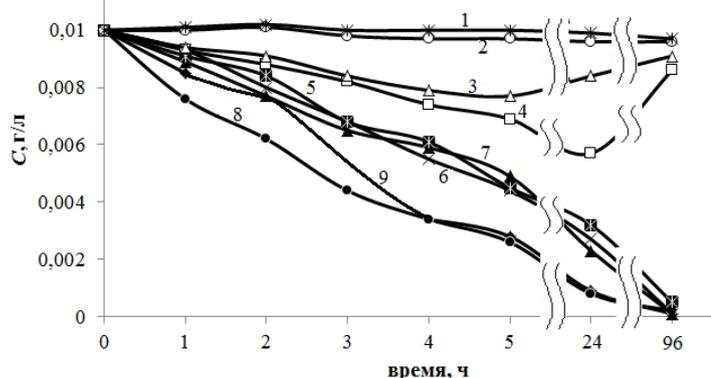


Fig. 3. Change in the concentration of the MV solution in time depending on the mass ratio in mg "ferrite: dye": 1 - 5; 2 - 10; 3 - 50; 4 - 100; 5 - 500; 6 - 1000; 7 - 2000; 8 - 3000; 9 - 5000

Рис. 3. Изменение концентрации раствора МВ во времени в зависимости от массового отношения в мг «феррит : краситель»: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 50; 4 - 100; 5 - 500; 6 - 1000; 7 - 2000; 8 - 3000; 9 - 5000

Временные кривые концентрации МВ в водной фазе имеют ниспадающий характер с углом наклона, увеличивающимся при возрастании массового отношения (мг)

«феррит : краситель» от 5 до 5000. Эффективной можно считать очистку водной фазы от МВ при отношении «феррит : МВ» не менее 500 (кривые 5–9, рис. 3).

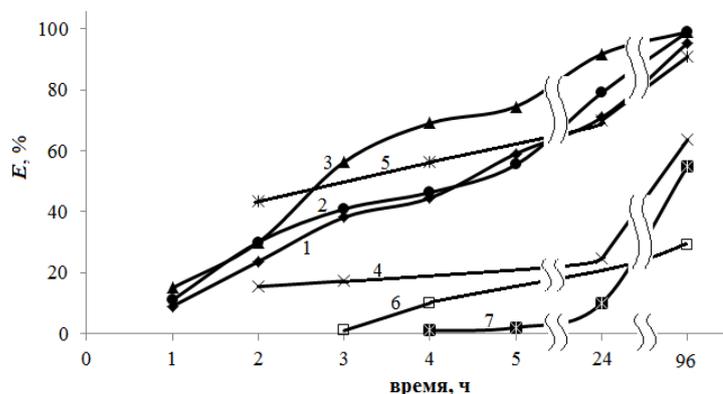


Fig. 4. Change in the efficiency of cleaning solutions from organic dyes MV (curves 1-3), MB (4, 5) and CR (6, 7) depending on the mass ratio "ferrite: dye": 1 - 500; 2, 4, 6 - 2000; 3, 5, 7 - 5000

Рис. 4. Изменение эффективности очистки растворов от органических красителей МВ (кривые 1–3), МС (4, 5) и КК (6, 7) в зависимости от массового отношения «феррит : краситель»: 1 - 500; 2, 4, 6 - 2000; 3, 5, 7 - 5000

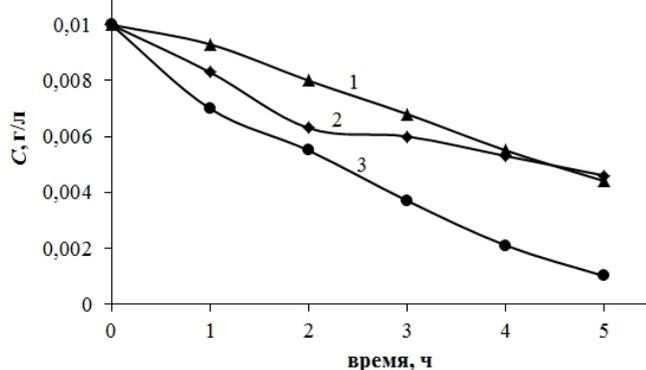


Fig. 5. Change in the concentration of the MV solution over time at the ratio "ferrite: dye" = 1000 under irradiation conditions: 1 - by scattered visible light; 2 - UV; 3 - intense sunlight

Рис. 5. Изменение концентрации раствора МВ во времени при отношении «феррит : краситель» = 1000 в условиях облучения: 1 - рассеянным видимым светом; 2 - УФ; 3 - интенсивным солнечным светом

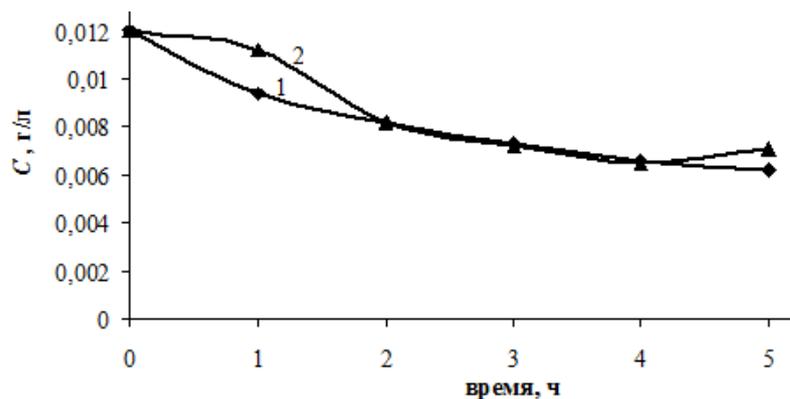


Fig. 6. Change in the concentration of the MV solution over time at the ratio "ferrite: dye" = 1000: 1 - when irradiated with scattered visible light; 2- in the dark

Рис. 6. Изменение концентрации раствора МВ во времени при отношении «феррит : краситель» = 1000: 1 - при облучении рассеянным видимым светом; 2 - в темноте

Эффективность очистки раствора от красителя МВ за 5 ч достигает 60–75 % в зависимости от дозы феррита (кривые 1–3, рис. 4). 4) Фотокаталитическая реакция протекает в интервале волн видимого света (кривая 1, рис. 5), незначительно ускоряется при УФ-облучении в определенном интервале времени (кривая 2, рис. 5) и интенсифицируется солнечным светом (кривая 3, рис. 5). При выдержке раствора МВ с КФМ в темноте скорость фотокаталитической реакции меньше, чем при облучении видимым светом (кривая 2, рис. 6).

По-видимому, фотокаталитическая активность проявляется ферритом в первые часы контакта с растворами красителей. Во времени она уменьшается по ряду причин, одна из которых – экранирование поверхности феррита слоем красителя в результате адсорбции. На поверхности ферритного материала визуально наблюдался слой МС синего цвета. По прошествии нескольких часов преобладающим процессом становится адсорбция органических красителей. Можно предположить, что адсорбция становится преобладающим процессом через 2 часа контакта раствора красителя МВ с КФМ, когда скорость реакции не зависит от облучения видимым светом и равна таковой в темноте (рис. 6). Наиболее интенсивно сорбируется катионный краситель МВ (кривые 1–3, рис. 4). За 3 суток эффективность очистки воды от красителя составляет 99 %. Композитный материал эффективно работает как адсорбент при отношении «феррит : краситель»  $\geq 500$ , в этом случае зарегистрировано наибольшее

значение сорбционной обменной емкости 1.9 мг/г.

Менее эффективно сорбируется краситель МС (кривые 4, 5, рис. 4) и еще меньше сорбционная активность феррита по отношению к КК. В последнем случае снижение эффективности сорбции можно объяснить тем, что КК является анионным красителем в отличие от МВ и МС, поэтому возникает отталкивание его аниона от одноименно заряженной поверхности феррита. Таким образом, при практическом использовании композиционного материала на основе медно-цинкового феррита необходима предварительная проверка его фотокаталитической и адсорбционной активности по отношению к компонентам очищаемых вод.

*Перспективы использования композитного ферритного наноматериала.* Исходя из полученных химических, сорбционных и магнитных свойств КФМ, можно прогнозировать возможности его использования в экологических приложениях при разработке новых методов защиты окружающей среды: в качестве фотокатализаторов, адсорбционных материалов в технологиях очистки вод и магнитосорбентов при очистке поверхности воды от нефтяного загрязнения.

#### Выводы:

Медно-цинковый феррит, полученный методом соосаждения гидроксидов цинка, меди и железа (II) с последующим окислением  $K_2S_2O_8$ , характеризуется соотношением Zn:Cu = 3.7:1. Поверхностные функциональные группы композитного материала соответствуют образованию медно-цинковых ферритов.

Малый размер частиц смешанного феррита обуславливает их суперпарамагнитные свойства. Намагниченность образца сохраняется при высушивании.

Быстрая и эффективная очистка водной фазы от органического красителя МВ связана с одновременным протеканием процессов фотокаталитической деградации красителя и его адсорбции на поверхности феррита.

## Referens

- [1] Khotobova, E. B., Larin, V. I., Kaliuzhna, Yu. S., Storchak, O. G. (2019). Slag-alkaline binders based on dump waste blast furnace slag. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 160–167. <https://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-160-167>
- [2] Khotobova, E. B., Hraivoronska, I. V. (2019). [Secondary use of metallurgical slags as sorbents in wastewater treatment] *Chernye metaly*, 7 (1051), 55–61 (in Russian).
- [3] Khotobova, E., Hraivoronska, I., Kaliuzhna, Iu., Ilnatenko, M. (2021). Sorption purification of wastewater from organic dyes using granulated blast-furnace slag. *ChemChemTech.*, 64(6), 89–94. <https://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6302>
- [4] Khotobova, E. B., Hraivoronska, I. V., Ilnatenko, M. I., Kaliuzhna, Iu. S. (2020). Adsorption of organic dyes on metallurgical slag of Fe-Ni alloy production. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*, 63(8), 103–108. <https://dx.doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6197>
- [5] Datsenko, V. V. (2012). [Solving environmental problems in the disposal of wastewater components from electroplating industries] *Eastern-European J. of Enterprise Techn.*, 6/10(60), 33–38 (in Russian).
- [6] Larin, V., Datsenko, V., Egorova, L., Hraivoronska, I., Herasymchuk, T. (2020). Physical and chemical properties of copper-zinc galvanic sludge in the process of thermal treatment. *French-Ukrainian J. of Chem.* 08(1), 66–75.
- [7] Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharisova, O. V. (2019). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian J. of Chem.*, 12(7), 1234–1246. <https://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>
- [8] Frolova, L. A., Hrydnieva, T. V. (2020). Synthesis, structural, magnetic and photocatalytic properties of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Mn, Zn) ferrite nanoparticles obtained by plasmachemical method. *J. of Chem. and Techn.* 28(2), 202–210. <https://dx.doi.org/10.15421/082022>
- [9] Nguyen, A. T., Phan, Ph. H. Nh., Mittova, I. Ya., Knurova (Berezhnaya), M. V., Mittova, V. O. (2016). The characterization of nanosized ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material prepared by coprecipitation. *Nanosystem: physics, chemistry, mathematics.* 7(3), 459–463. <https://dx.doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463>
- [10] Kefeni, K. K., Mamba, B. B. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustainable Mater. and Techn.*, 20(e00140). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
- [11] Bao, X., Qiang, Z., Chang, J.-H., Ben, W., Qu, J. (2014). Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water. *J. of Environ. Sci.*, 26(5), 962–969. [https://dx.doi.org/10.1016/S1001-742\(13\)60485-4](https://dx.doi.org/10.1016/S1001-742(13)60485-4)
- [12] [12] Zhang, Z., Kong, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. of Hazardous Mater.*, 193, 282–290. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.041>
- [13] Khotobova, E. B., Datsenko, V. V. (2021). Patent application for a utility model. A method of obtaining ferrites in the purification of spent sulfate copper-zinc solutions. U202104050 (in Ukrainian).
- [14] Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter*, N 20 (May-August) Summer 1998.
- [15] Rakitskaya, T. L., Truba, A. S., Ennan, A. A. (2016). [Phase composition and catalytic activity of nanostructured materials based on the solid component of the welding aerosol] *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 1(105), 29–34 (in Russian).
- [16] Aliyeva, SH. N., Kerimova, A. M., Abdullayev, R. B., Mekhtiyev, T. R. (2017). [Infrared diffuse reflectance spectra of Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ferrite micropowders] *Fizika tverdogo tela*, 59(3), 528–533 (in Russian).
- [17] Nakamoto, K. (1991). [IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir (in Russian).
- [18] Yadav, R. S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., Tkacz, J., Hajdúchová, M., Enev, V. (2017). Structural, dielectric, electrical and magnetic properties of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method and annealing effect. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28(8), 6245–6261.
- [19] NIST Chemistry WebBook, SRD 69/ National Institute of Standards and Technology. U.S. Department of Commerce <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000542&Units=SI&Mask=82>
- [20] Ma, M., Zhang, Yu., Wei, Yu., Shen, H., Zhang, H., Gu, N. (2003). Preparation and Characterization of Magnetite Nanoparticles Coated by Amino Silane. *Colloids and Surfaces: Physicochem. and Engin. Aspects*, 212(2–3), 219–226. [https://dx.doi.org/10.1016/S0927-757\(02\)00305-9](https://dx.doi.org/10.1016/S0927-757(02)00305-9)
- [21] Suzdalev, I. P. (2012). [Electrical and magnetic transitions in nanoclusters and nanostructures]. Moscow: KRASAND (in Russian).
- [22] Gorbik, P. P., Dubrovina, I. V., Kashin, G. N. (2016). [Production and study of zinc oxide nanotubes] *Metallofiz. noveyshiye tekhnol.*, 38(3), 341–351 (in Russian). <https://dx.doi.org/10.15407/mfint.38.03.0341>
- [23] Chirita, M., Grozescu, I. (2009). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chem. Bull. Politeh. Univ. Timisoara*, 54(68), 1–8.

- [24] Grushevskaya, S. N., Yeliseyev, D. S., Ganzha, S. V., Vvedenskiy, A. V. (2013). [Properties of semiconductor copper oxides formed on Cu-Au alloys] *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 15(3), 253–265 (in Russian).
- [25] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idrisc, H., Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv.*, 4, 37003–37026. <https://dx.doi.org/10.1039/c4ra06658>