



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.21

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12509

Сорбция ионов меди из водных растворов высокодисперсными ферритами кобальта и цинка

Людмила Анатольевна Новикова¹✉, Елена Викторовна Томина^{1,2},

Ольга Николаевна Молчанова¹, Елизавета Андреевна Жукова¹,

Алёна Владимировна Дорошенко², Екатерина Александровна Тюпина³

¹Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, yonk@mail.ru✉

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

Аннотация. Магнитные материалы востребованы в сорбционных технологиях разделения и очистки веществ благодаря возможности быстрой и эффективной магнитной сепарации внешним магнитным полем для последующей регенерации и использования. Перспективными для создания новых магнитных сорбентов являются наночастицы ферритов металлов (MeFe_2O_4), магнитной восприимчивостью и физико-химическими свойствами которых можно управлять, используя различные методы синтеза. В данной работе установлены кинетические и равновесные характеристики сорбционного извлечения ионов меди из водных растворов образцами нанодисперсных порошков феррита кобальта (Co-F) и феррита цинка (Zn-F), синтезированных методом цитратного горения. Удельная поверхность и пористость образцов охарактеризована методом изотерм адсорбции-десорбции азота. Сорбционная способность материалов определена в водных растворах $0.005\text{--}0.075$ н CuSO_4 , при варьировании времени сорбции $0\text{--}120$ мин, $\text{pH}=2\div 5$, массы сорбента и температуре $t=20^\circ\text{C}$. Количественный анализ растворов осуществляли фотоколориметрическим методом. Магнитные свойства сорбентов оценены качественно при действии неодимового магнита на водные дисперсии ферритов. Экспериментальные изотермы адсорбции-десорбции азота образцами ферритов имеют сигмоидный вид, соответствующий типу II в классификации ИЮПАК, и узкую петлю гистерезиса, обусловленную присутствием вторичных мезопор в материалах. Удельная поверхность и объем пор образцов составили $26\text{ м}^2/\text{г}$ (Zn-F), $16\text{ м}^2/\text{г}$ (Co-F) и $0.106\text{ см}^3/\text{г}$ (Zn-F), $0.094\text{ см}^3/\text{г}$ (Co-F) соответственно, при этом диаметр пор составил 5.9 нм (Zn-F) и 21.4 нм (Co-F). Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} показали, что адсорбционное равновесие в системе сорбент-раствор устанавливается в течение 10 (Co-F) – 40 (Zn-F) минут, при этом сорбционная емкость феррита цинка в два раза превышает емкость феррита кобальта. Модель кинетики псевдо-второго порядка адекватно ($R^2=0.93\div 0.99$) описывает процесс сорбции на ферритах. Рассчитанные значения константы скорости (k_2) указывают на более низкую скорость сорбции ионов Cu^{2+} образцом феррита цинка по сравнению с ферритом кобальта, что может быть обусловлено отличием характера сорбционных центров поверхности ферритов вследствие различного распределения катионов в кристаллической решетке нормальной (феррит цинка) и обращенной (феррит кобальта) шпинели. Изотермы адсорбции ионов меди описаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Наилучшее соответствие экспериментальных изотерм сорбции для образцов ферритов цинка и кобальта получено в рамках модели Фрейндлиха и БЭТ. Параметры моделей свидетельствуют о повышенном сродстве к сорбату и благоприятных условиях сорбции в случае феррита цинка в отличие от феррита кобальта, а также о склонности сорбентов к полимолекулярной сорбции ионов меди в области средних и высоких концентраций растворов. При $\text{pH}<3$ сорбция меди на образце Co-F снижается, а для образца Zn-F проходит через максимум при $\text{pH}=3$, что указывает на одновременную сорбцию ионов гидроксония наряду с Cu^{2+} , а также различный заряд поверхности ферритов. Сорбционная способность сорбентов сохраняется в течение пяти-шести (феррит цинка) и трех-четырех (феррит кобальта) циклов сорбции без регенерации. После регенерации раствором 0.1 М HCl отработанный сорбент на основе феррита цинка возобновляет и сохраняет емкость постоянной, а феррит кобальта теряет емкость. Действие Nd-магнита приводит к полной магнитной сепарации феррита кобальта и частичной в случае феррита цинка.



Ключевые слова: феррит кобальта, феррит цинка, сорбция, ионы меди, кинетика, равновесие, очистка воды, тяжелые металлы, магнитная сепарация.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-23-00122. Авторы выражают признательность профессору Бутырской Елене Васильевне за отзывчивость при обсуждении моделей сорбции

Для цитирования: Новикова Л.А., Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жукова Е.А., Дорошенко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция ионов меди из водных растворов высокодисперсными ферритами кобальта и цинка // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 5. С. 695-710. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12509>

Original article

Sorption of copper ions from aqueous solutions by highly dispersed cobalt ferrite and zinc ferrite

Lyudmila A. Novikova¹✉, Elena V. Tomina^{1,2}, Olga N. Molchanova¹,
Elizaveta A. Zhukova¹, Alena V. Doroshenko², Ekaterina A. Tyupina³

¹Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, yonk@mail.ru ✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

³D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology», Moscow, Russian Federation

Abstract. Magnetic materials are highly demanded in sorption technologies of separation and purification of substances due to possibility of their fast and effective magnetic separation by external magnetic field for further use and regeneration. Nanoparticles of metal ferrites (MeFe₂O₄) are considered perspective to fabricate new magnetic sorbents as their magnetic susceptibility and physical-chemical properties can be tuned using different synthesis methods. Present work establishes kinetic and equilibrium characteristics of sorption extraction of copper ions from aqueous solutions by samples of nanodispersed powders of cobalt ferrite (Co-F) and zinc ferrite (Zn-F) synthesized by a citrate burning method. Specific surface area and porosity of samples was characterized by nitrogen adsorption-desorption isotherms. Sorption capacity of materials was determined in aqueous solutions of 0.005-0.075 N CuSO₄ by varying time of sorption (0÷120 min), pH=2÷5, mass of sorbent at temperature of t=20°C. Quantitative analysis of solutions was done by photocolometric method. Magnetic properties of sorbents were qualitatively assessed by action of Nd-magnet on aqueous dispersions of ferrites. Experimental isotherms of nitrogen adsorption-desorption by samples of ferrites observed sigmoid shape corresponding to II type of IUPAC classification and a narrow loop of hysteresis caused by the presence of secondary mesopores in the materials. The specific surface area and pore volume of the samples were 26 m²/g (Zn-F), 16 m²/g (Co-F) and 0,106 cm³/g (Zn-F), 0,094 cm³/g (Co-F) respectively, while the pore diameter was 5.9 nm (Zn-F) and 21.4 nm (Co-F). The kinetic curves of Cu²⁺ ions sorption revealed that adsorption equilibrium in the system sorbent-solution established during 10 (Co-F) – 40 (Zn-F) min and lead to twice higher values of zinc ferrite sorption capacity as one for cobalt ferrite. The pseudo-second order kinetics model adequately (R²=0.93÷0.99) described the sorption process on ferrites. The calculated values of the rate constant (k₂) indicated a lower rate of sorption of Cu²⁺ ions by zinc ferrite sample as compared to cobalt ferrite that can be caused by the diverse nature of sorption sites at ferrites surface due to different distribution of cations in the crystal lattice of normal (zinc ferrite) and inverse (cobalt ferrite) spinel. The isotherms of copper ions adsorption were described by models of Langmuir, Freundlich and BET. The best fit of experimental isotherms for zinc and cobalt ferrites were found within the frames of Freundlich and BET models. The models parameters evidenced at a higher affinity towards a sorbate and favorable conditions of sorption for the case of zinc ferrite in contrast to cobalt ferrite as well as the tendency of sorbents to polymolecular sorption of copper ions in the range of medium and high solution concentrations. At pH<3 sorption of Cu²⁺ by Co-F samples decreased, while it passed through the maximum at pH=3 that testified to a simultaneous sorption of hydroxonium along with Cu²⁺ as well as to a distinct charge of the ferrites surface. The sorption capacity of sorbents retained for five to six (zinc ferrite) and three to four (cobalt ferrite) sorption cycles without regeneration. After regeneration of spent sorbents with 0.1 M HCl, zinc ferrite sorbent renewed and maintained its capacity constant, while cobalt ferrite sorbent loosed its capacity. The application of Nd magnet resulted in complete magnetic separation of cobalt ferrite and partial separation in the case of zinc ferrite sorbent.

Keywords: cobalt ferrite, zinc ferrite, sorption, copper ions, kinetics, equilibrium, water treatment, heavy metals, magnetic separation.



Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>. The authors are thankful to professor Elena Vasilievna Butyrskaya for her responsiveness in discussing sorption models.

For citation: Novikova L.A., Tomina E.V., Molchanova O.V., Zhukova E.A., Doroshenko A.V., Tyupina E.A. Sorption of copper ions from aqueous solutions by highly dispersed cobalt ferrite and zinc ferrite. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(5): 695-710. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2024.24/12509>

Введение

Современной тенденцией в области развития сорбционных технологий разделения и очистки веществ является применение магнитных материалов, магнитная сепарация которых позволяет существенно сократить и упростить этап отделения сорбентов от жидкой фазы (фильтрацию, центрифугирование) и повысить эффективность технологического процесса [1-4]. Известные способы синтеза магнитных сорбентов основаны на введении в состав композита частиц магнетита, никеля, кобальта, сплавов на основе железа, включая карбиды и промышленные отходы [5-8]. Перспективными для создания новых магнитных материалов и сорбентов являются наночастицы ферритов металлов [9-11], проявляющие парамагнитные или ферромагнитные свойства. По структуре и составу ферриты металлов представляют собой сложно оксидные материалы с общей формулой $Me^{2+}Fe_2O_4$, кристаллизующиеся в зависимости от условий синтеза в кристаллическую решетку типа шпинели (нормальной, обращенной или смешанной) [12, 13]. В структуре нормальной шпинели (феррит цинка, феррит кадмия) двухвалентные катионы Me^{2+} (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) занимают тетраэдрические (А-), а трехвалентные катионы Fe^{3+} октаэдрические (В-) позиции в пустотах гранцентрированной кубической ячейки из атомов кислорода. В случае обращенной шпинели (магнетит, ферриты Ni, Co, Mg, Cu), ионы Me^{2+} занимают В-позиции, а ионы Fe^{3+} равномерно распределены между А и В-позициями; в

случае смешанной шпинели распределение ионов Me^{2+} и Fe^{3+} по А и В-позициям произвольное.

Нанодисперсные порошки ферритов металлов могут быть синтезированы различными методами, такими как, золь-гель метод, соосаждение, гидротермический и сольвотермический синтез, термическое разложение, микроэмульсионный синтез, сонохимический метод, а также метод цитратного горения [10, 14-16]. Варьируя соотношение катионов Me^{2+}/Fe^{3+} при синтезе, возможно направленно регулировать морфологию, физико-химические свойства поверхности, а также магнитную восприимчивость материалов, электрические, оптические и др. характеристики [14, 15].

Сорбционные свойства ферритов металлов проявляются в отношении как неорганических [11, 17], так и органических [18, 19] веществ во многом благодаря разнообразной природе активных центров поверхности (кислотные, Fe^{3+} , и основные, O^{2-} , центры Льюиса, катионы Me^{2+} -активаторы π -связей), которые обуславливают также их каталитическую активность [9, 18-20]. Однако, пористость ферритов невелика и уступает мезопористым и микропористым материалам (цеолиты, алюмосиликаты, углеродные материалы), в связи с чем наночастицы ферритов часто вводят в состав композитных материалов [6-8, 16].

Ранее [4] нами было показано, что сорбционная способность и магнитные свойства композитного сорбента *Цеолим/ $ZnFe_2O_4$* пропорциональны количеству введенного феррита, при чем фаза феррита придает композитному сорбенту повышенное сродство к ионам меди и обеспечивает высокую степень очистки

воды. Однако магнитная восприимчивость композита на основе феррита цинка была недостаточной для быстрой и эффективной магнитной сепарации. В связи с этим, для формирования новых высокоэффективных магнитных сорбентов были синтезированы образцы феррита кобальта, обладающие высокой магнитной восприимчивостью благодаря ферромагнитным свойствам кобальта. В отличие от феррита цинка (нормальная шпинель), кристаллическая решетка феррита кобальта представлена типом обращенной шпинели. Вследствие различия в распределении катионов Me^{2+}/Fe^{3+} в кристаллических решетках ферритов кобальта и цинка, ожидается существенное отличие поверхностных свойств и сорбционных характеристик данных материалов.

Целью данной работы явилось установление кинетических и равновесных характеристик сорбционного извлечения ионов меди из водных растворов образцами феррита кобальта и феррита цинка для создания новых магнитных сорбентов промышленных токсикантов на их основе.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились образцы нанопорошков феррита кобальта ($CoFe_2O_4$, Co-F) и феррита цинка ($ZnFe_2O_4$, Zn-F), синтезированные методом цитратного горения из стехиометрических количеств соответствующих реагентов. Содержание фазы феррита металла в соответствующих образцах составляет не менее 99%, с учетом примеси гематита (<1%). Размер частиц в образцах нанопорошков составил 40-80 нм [3, 4].

Удельная поверхность и пористость полученных образцов охарактеризованы по экспериментальным изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при $-196^\circ C$ на установке QuadraSorb Quantachrome Instruments (Boynnton Beach, FL, USA). Образец (150 мг) предварительно вакуумировался при $100^\circ C$ в течение 12 час. Удельная поверхность образцов рассчитана по методу БЭТ, значения

объема и размера пор оценены по методу NLDFT (адсорбционная ветвь изотермы) на программном обеспечении QuantaChrome QuadraWin Software, version 7.1.

Сорбционную способность наносорбентов в отношении ионов меди определяли из модельных растворов $CuSO_4$ различной концентрации. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} определены из 0,01 н раствора $CuSO_4$ в интервале времени 0-120 мин при массовом соотношении сорбент : раствор=1:100 (масс.ч.) и $t=20^\circ C$. Количественное определение ионов меди в растворах проводили фотоколориметрическим методом.

pH растворов контролировали прибором Yinkmik BLE-C600 instrument (Ji Nan Runjie Electronic Technology Co., Ltd, China) и варьировали в диапазоне pH=3.0-5.5, используя растворы 0.01 н HCl и NaOH.

Изотермы адсорбции определяли в статических условиях методом переменных концентраций в диапазоне 0.005-0.075 н $CuSO_4$. Навеску 0.2 г сорбента заливали 20 см³ равновесного раствора и оставляли для установления сорбционного равновесия. Затем сорбент отфильтровывали и определяли концентрацию ионов Cu^{2+} в равновесном растворе фотоколориметрическим методом. Величину адсорбции, q , мг/г, и степени очистки воды, R , %, вычисляли по уравнениям:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M_{eqv} \cdot 1000}{m}, \quad (1)$$

$$R, \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 и C_e – исходная и равновесная концентрации раствора, моль-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; M_{eqv} – молярная масса эквивалента сорбата, г-экв/моль; m – масса сорбента, г.

Регенерацию сорбентов осуществляли 0.1 М раствором HCl в течение 30 мин при соотношении сорбент/раствор 1:100 (масс.ч.). Затем сорбент промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и повторно использовали.

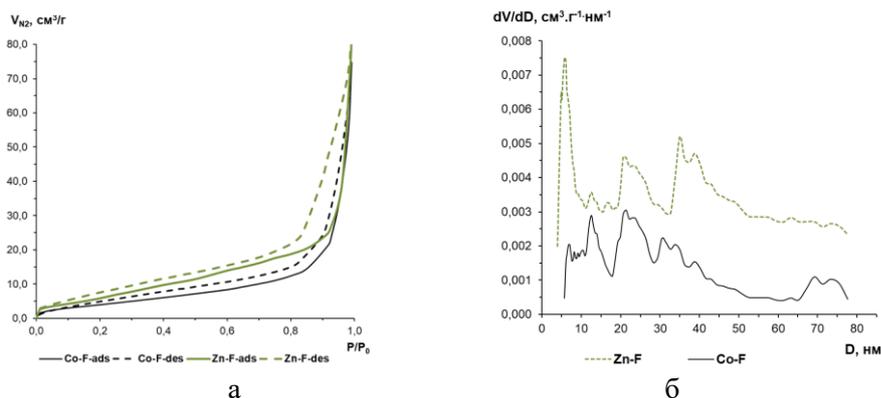


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции азота (1а) и распределение пор по размерам (1б) для образцов феррита цинка и феррита кобальта

Fig. 1. Nitrogen sorption-desorption isotherms (1a) and pore size distribution (1b) for zinc ferrite and cobalt ferrite samples

Магнитные свойства сорбентов и способность отработанных сорбентов к магнитной сепарации от равновесного раствора качественно оценивали действием внешнего магнитного поля от неодимового магнита N42 (Shenzhen Wit Magnet Co., Ltd., China) размером 30*10 мм (остаточная магнитная индукция 1.30-1.33 Т, коэрцитивная сила 12 кЭ).

Обсуждение результатов

На первом этапе исследования сорбционная способность синтезированных ферритовых материалов оценивалась по величине их удельной поверхности и пористости, определенных по данным изотерм адсорбции-десорбции азота (рис. 1).

Как следует из рис. 1а, адсорбционная и десорбционная ветви изотермы исследуемых материалов имеют сигмоидную форму, типичную для полимолекулярной адсорбции сорбата на поверхности непористых материалов, что в классификации ИЮПАК соответствует изотермам II типа [21, 22]. Наличие петли гистерезиса обусловлено явлением капиллярной конденсации сорбата во вторичных мезопорах сорбента [23-25], образованных зазорами между агрегатами частиц феррита. Однако, отнести данный вид изотерм к IV типу нельзя, поскольку в области высоких P/P_0 на изотерме отсутствует второе плато насыщения, характерное для поведения мезопористых материалов

[22]. Форма петли гистерезиса на экспериментальных изотермах близка к типу H3 [22, 26], для которого адсорбционная и десорбционная ветви схожи с изотермами II типа (непористые материалы), а сеть пор включает макропоры, типичные для нежестких агрегатов пластинчатых частиц. Узкая петля гистерезиса, образованная адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы во всем диапазоне P/P_0 указывает на широкое распределение пор по размерам. Предположительно мезо и макропоры материалов имеют щелевидную форму, обусловленную зазорами между частицами феррита. В случае образца феррита цинка величина адсорбированного объема азота выше, петля гистерезиса шире, чем у феррита кобальта, что может свидетельствовать о большей удельной поверхности и большем вкладе мезопор в сорбционный объем для образца Zn-F.

Значения удельной поверхности и объема пор исследованных материалов (таблица 1) не высоки в сравнении с известными мезопористыми [27]) и микропористыми сорбентами [28]. Система пор в структуре и морфологии наночастиц ферритов слабо развита, поэтому сорбция азота происходит на внешней поверхности частиц. Несмотря на то, что значения суммарного объема пор исследуемых образцов сопоставимы, величина удельной

Таблица 1. Текстуальные характеристики сорбентов на основе феррита кобальта и феррита цинка
 Table 1. Textural characteristics of sorbents based on cobalt ferrite and zinc ferrite

Образец	S _{уд} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г			d _{пор} , нм
		V _{мезо}	V _{макро}	V _{общ}	
Zn-F	26	0.085	0.021	0.106	5.9
Co-F	16	0.076	0.018	0.094	21.4

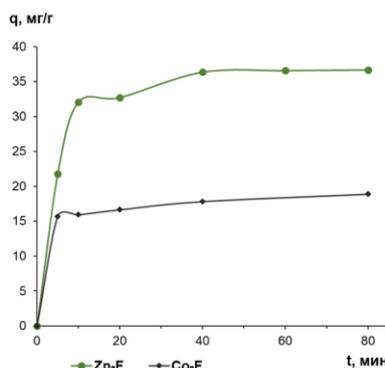


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора 0.01 N CuSO₄ сорбентами на основе феррита кобальта и феррита цинка

Fig. 2. Kinetic curves of sorption of copper ions from an aqueous solution of 0.01 N CuSO₄ by sorbents based on cobalt ferrite and zinc ferrite

поверхности феррита цинка в 1.6 раза выше, а диаметр пор в 3.6 раза ниже в сравнении с образцом Co-F, что обусловлено меньшим размером частиц феррита цинка и особенностями морфологии исследуемых ферритов [3, 4].

Формирование частиц неправильной формы в процессе синтеза ферритов [3], очевидно, объясняет гетерогенное распределение пор по размерам (рис. 1б), которое для образца Co-F представлено серией мезопор с диаметром 12-15, 20-25, 30-35 нм и крупными мезопорами с d~70-80 нм. Для образца Zn-F отмечено присутствие мелких мезопор с диаметром ~6 нм, наряду с более крупными мезопорами.

Вторым этапом исследования явилось изучение сорбционной способности ферритовых материалов в водной среде в отношении ионов меди. Кинетические кривые сорбции ионов меди, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что адсорбционное равновесие в системе сорбент-раствор устанавливается в течение 10-40 минут, возрастая при переходе от феррита кобальта к ферриту цинка.

Сорбционная емкость образца Zn-F в 2 раза выше емкости образца Co-F, что может быть обусловлено как более высокой удельной поверхностью и объемом пор образца, так и большей активностью поверхности сорбента. Установлено, что активные центры поверхности ферритов металлов имеют двойственную природу - кислотно-основную по Льюису (⁻²O-Meⁿ⁺-O²⁻), Бренстедовскую кислотность поверхностных OH-групп, и окислительно-восстановительную способность катионов Meⁿ⁺ [18, 29, 30]. Октаэдрические позиции ферритов-шпинелей демонстрируют большую каталитическую активность в сравнении с тетраэдрическими вследствие их большего размера, способствующего лучшему доступу частиц реагента [31]. Замена типа и положения катионов Me²⁺, Fe³⁺ в структуре кристаллической решетки ферритов влияет на прочность связи Meⁿ⁺-O²⁻ и отражается на физико-химических свойства поверхности [31].

Для оценки вклада химической реакции в сорбционный процесс кинетические кривые были аппроксимированы эмпирическими моделями кинетики псевдо

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} из 0,01 н CuSO_4 образцами ферритов металлов

Table 2. Kinetic parameters of the sorption of Cu^{2+} ions from 0.01 N CuSO_4 by metal ferrite samples

Образец	Время установления равновесия, мин	Адсорбция, q , мг/г	Параметры модели кинетики псевдо 2-го порядка			
			Кинетическое уравнение	R^2	Равновесное количество сорбата, q_e , мг/г	Константа скорости, k_2 , $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
Zn-F	40	36,7	$y=0.0266x+0.3612$	0.93	37.6	0.0018
Co-F	10	18,9	$y = 0.053x + 0.098$	0.99	18.9	0.0287

1го и псевдо 2го порядка, используя соответствующие уравнения [32, 33]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (3)$$

$$\left(\frac{t}{q-t}\right) = \frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2} + \left(\frac{t}{q_e}\right) \quad (4)$$

где q_t и q_e – ионов Cu^{2+} (мг/г сорбента), сорбированное к моменту времени t и моменту равновесия, соответственно; k_1 – константа скорости сорбции псевдо-первого порядка ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); k_2 – константа скорости сорбции псевдо-второго порядка ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); V – объем раствора, дм^3 ; m – масса сорбента (г); t – время контакта (мин).

Наилучшее соответствие получено при аппроксимации экспериментальных зависимостей модели кинетики псевдо 2-го порядка, основные параметры которой представлены в таблице 2.

Рассчитанные значения константы скорости (k_2) сорбции ионов меди образцом Zn-F в 16 раз ниже, чем в случае образца Co-F, что указывает на более низкую скорость процесса сорбции при участии образца феррита цинка. Вероятно, характер сорбционных центров поверхности различных ферритов существенно отличается, в результате чего элементарный акт сорбционного взаимодействия на поверхности феррита цинка идет медленнее, чем на поверхности феррита кобальта. Кроме того, поскольку средний диаметр пор для Zn-F существенно ниже, чем для Co-F (таблица 1), то более низкая скорость сорбции для Zn-F также связана с диффузионными ограничениями. Следует отметить, что использование приближенных

эмпирических моделей является достаточным только для первоначальной оценки кинетических зависимостей и прямого качественного сравнения материалов, испытываемых в одной и той же экспериментальной системе [34, 35]. В случае исследования многокомпонентных систем, в условиях отличных от условий сорбционных процессов в ограниченном объеме, при дизайне процессов разделения и реакторов, более предпочтительно использование феноменологических моделей [34].

Экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu^{2+} сорбентами на основе феррита кобальта и цинка представлены на рис. 3.

Представленные изотермы имеют S-образный вид, а также области насыщения, свидетельствующие об изменении характера сорбции при повышении концентрации раствора. Начальный участок изотермы образца Zn-F является выпуклым и свидетельствует о преобладании взаимодействий сорбент-сорбат, в то время как вогнутый начальный участок изотермы для образца Co-F в области малых концентраций указывает на проявление слабого сродства сорбента к сорбату. Как следствие этого, формирования монослоя сорбата на поверхности образца Zn-F завершается раньше, при более низких концентрациях раствора, по сравнению с образцом Co-F. Дальнейший ход изотерм очевидно свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции.

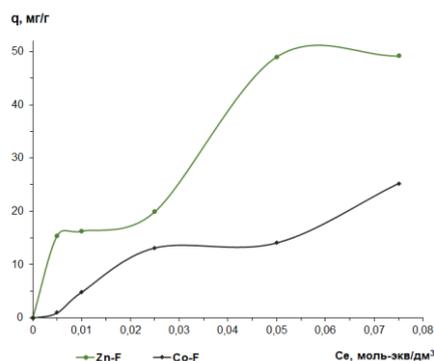


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди из водных растворов образцами феррита цинка (Zn-F) и феррита кобальта (Co-F)

Fig. 3. Isotherms of sorption of copper ions from aqueous solutions by samples of zinc ferrite (Zn-F) and cobalt ferrite (Co-F)

Значения рН водных растворов CuSO_4 исследуемых концентраций 0.005-0.075 моль-экв/дм³ составили 5.5÷4.4, что соответствует степени гидролиза соли менее 0.2%. Следовательно, в процессе сорбции участвуют в основном гидратированные ионы меди, а также, в меньшей степени, ионы гидроксония, что подтверждается некоторым повышением значений рН после сорбции от 4.53 до 5.60 для Zn-F и от 4.56 до 6,10 для Co-F. Учитывая химический состав ферритов и структурный тип шпинели, вероятнее всего активными центрами поверхности сорбентов будут служить гидроксильные группы, образовавшиеся при протонировании [19], а также гидратировании поверхностных атомов кислорода кристаллической решетки феррита при контакте с равновесным раствором CuSO_4 . Таким образом, основной механизм сорбции реализуется посредством взаимодействия ионов Cu^{2+} сорбата с поверхностными ОН-группами сорбента. При уменьшении рН равновесного раствора повышается вклад конкурентной сорбции протонов из раствора наряду с ионами Cu^{2+} .

Для характеристики сорбционного равновесия, реализующегося на поверхности образцов феррита кобальта и феррита цинка, экспериментальные изотермы были аппроксимированы линейными уравнениями моделей адсорбции

Ленгмюра (5), Фрейндлиха (6) и БЭТ [36] для жидких сред (7) в следующем виде:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \cdot K} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q = 1/n \log C + \log K_F, \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q \cdot (1 - K_L)} = \frac{1}{q_m \cdot K_S} + \frac{C_e \cdot (K_S - K_L)}{q_m \cdot K_S} \quad (7)$$

где q – адсорбционная емкость сорбента при равновесии, ммоль/г; q_m – предельная адсорбция (ммоль/г), C_e – равновесная концентрация адсорбата (ммоль/дм³); K – константа равновесия Ленгмюра (дм³/ммоль); K_F – константа равновесия Фрейндлиха (ммоль/г) * (дм³/ммоль)^{1/n}; C и $1/n$ – константы уравнения Фрейндлиха; K_S – константа сорбционного равновесия формирования монослоя в уравнении БЭТ, (дм³/ммоль); K_L – константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм³/ммоль.

Параметры линейных уравнений (5)-(7), представленные в таблице 3, определены при построении экспериментальных изотерм в линейных координатах $1/q$ от $1/C$ для уравнения Ленгмюра (a_{\max} и K_L) и $\log a$ от $\log C$ для уравнения Фрейндлиха (n и K_F) соответственно. Параметры уравнения БЭТ вычислены согласно методике, используемой в [36-38].

Как следует из таблицы 3, наилучшим образом равновесие адсорбции ионов меди из водных растворов исследуемыми образцами феррита цинка и феррита кобальта может быть описано моделью Фрейндлиха, а также моделью БЭТ, о чем

Таблица 3. Параметры изотерм сорбции ионов меди ферритом цинка и ферритом кобальта из водных растворов для моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ
 Table 3. Parameters of the isotherms of sorption of copper ions by zinc ferrite and cobalt ferrite from aqueous solutions for the Langmuir, Freundlich, and BET adsorption models

Обра- зец	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель БЭТ			
	q_m , ммоль/ г	K , дм ³ /м моль	R^2	K_F , (ммоль/г) *(дм ³ /мм оль) ^{1/n}	n	R^2	q_m , ммоль /г	K_L , дм ³ /ммоль	K_S , дм ³ / ммоль	R^2
Zn-F	1.18	0.117	0.71	0.190	2.12	0.90	0.72	0.008	0.346	0.87
Co-F	0.31	0.019	0.23	0.008	0.92	0.89	0.15	0.011	0.409	0.82

Таблица 4. Сорбционная емкость сорбентов в зависимости от величины pH равновесных растворов 0.01 н CuSO₄
 Table 4. Sorption capacity of sorbents depending on the pH value of 0.01 N CuSO₄ equilibrium solutions

Образцы	pH		q, мг/г
	до	после	
Zn-F	1.99	3.98	27.5±1.1
	3.07	4.39	49.9±1.3
	4.53	5.60	40.2±1.2
Co-F	2.00	2.37	1.9±0.2
	3.00	3.97	13.2±0.6
	4.56	6.10	18.4±0.6

свидетельствуют высокие коэффициенты детерминации. Применяя модель Фрейндлиха, можно сделать заключение о гетерогенном, энергетически неоднородном характере поверхности исследованных образцов ферритов. Значения константы $n > 1$ указывают на благоприятные условия сорбции в случае образца феррита цинка и противоположные в случае феррита кобальта. Величина константы Фрейндлиха, K_F , также свидетельствует о большем сродстве феррита цинка к сорбату по сравнению с ферритом кобальта.

Значения константы сорбционного равновесия K_S при формировании монослоя на поверхности образца феррита Co-F несколько выше, чем для образца Zn-F, что может указывать на более высокую энергию сорбционного взаимодействия монослоя сорбата с активными центрами поверхности феррита кобальта в сравнении с ферритом цинка. Проведя нормирование значения сорбционной емкости монослоя, q_m , ммоль/г, определенное из изо-

термы БЭТ, на величину удельной поверхности сорбента, $S_{уд}$, м²/г, получим величину q_s , ммоль/м², равную для образцов Zn-F и Co-F соответственно 0.027 и 0.009 ммоль/м². Трехкратное превышение q_s для феррита цинка относительно феррита кобальта позволяет сделать заключение о неодинаковой плотности распределения адсорбционных центров на поверхности исследуемых образцов, что может объяснить отличие их сорбционной способности. Несмотря на близкие значения ионных радиусов катионов Zn²⁺ и Co²⁺, их распределение в структуре кристаллической решетки феррита цинка (нормальная шпинель) и феррита кобальта (обращенная шпинель) отличается, что приводит к различию как количества, так и характера (сила или тип) сорбционных центров их поверхности. Подобное поведение сорбентов отмечается в работах [39-41] при исследовании сорбции тяжелых металлов наночастицами ферритов металлов и композитами на их основе.

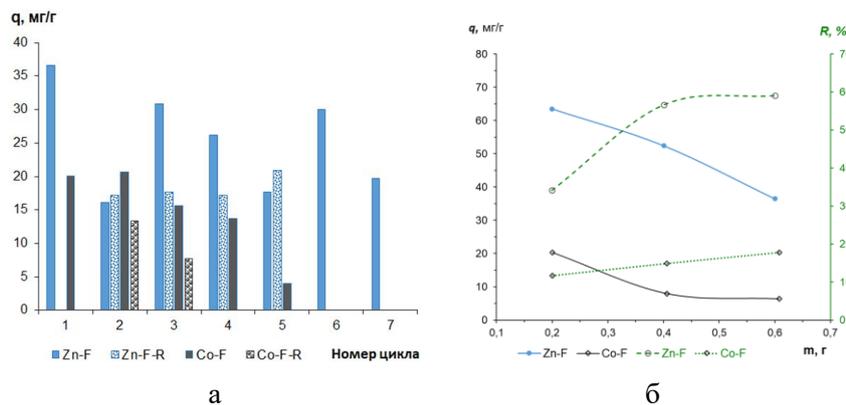


Рис. 4. Сорбционная емкость феррита цинка и феррита кобальта в зависимости от: *a* – количества циклов сорбции без и в условиях регенерации (*R*),

b – сорбционная емкость сорбентов и степень очистки воды в зависимости от массы сорбента ($C_e(\text{CuSO}_4)=0.01$ моль-экв/дм³; время сорбции – 20 мин (Co-F), 40 мин (Zn-F))

Fig. 4. Sorption capacity of zinc ferrite and cobalt ferrite depending on: *a* – quantity sorption cycles without and under regeneration conditions (*R*), *b* – the sorption capacity of sorbents and the degree of water purification depending on the mass of the sorbent ($C_e(\text{CuSO}_4)=0.01$ mol-eq/dm³; sorption time – 20 min (Co-F), 40 min (Zn-F))

Исследование влияния pH равновесных растворов на величину сорбционной емкости сорбентов (таблица 4) обнаружило снижение сорбции ионов Cu^{2+} ферритом кобальта при значениях pH ниже исходного, тогда как для феррита цинка обнаружен максимум сорбции при pH=3. Это указывает, с одной стороны, на очевидную конкуренцию ионов H^+ за сорбционные центры сорбентов в сильно кислой среде, в результате чего отрицательный заряд поверхности сорбентов снижается и появляется положительный заряд, препятствующий дальнейшей сорбции Cu^{2+} .

Перезарядка поверхности ферритов при изменении pH подтверждена значениями дзета-потенциала. В [2, 14, 42] показано, что водные дисперсии феррита кобальта имеют положительный дзета-потенциал, а ферриты цинка, меди и марганца – отрицательный. Точка нулевого заряда (ТНЗ) для феррита кобальта достигается при pH=6.5 [43], следовательно, в равновесном растворе CuSO_4 с pH=4.5 поверхность частиц Co-F положительно заряжена, что препятствует сорбции катионов и подтверждается экспериментальными результатами. С другой стороны, наличие максимума сорбции при

pH=3 для феррита цинка свидетельствует о том, что отрицательный заряд поверхности сохраняется и способствует сорбции катионов, тогда как при pH<3 поверхность сорбента перезарядается и сорбция катионов падает.

Для оценки технологических характеристик сорбентов на основе ферритов были определены сорбционная емкость и степень очистки воды при использовании сорбентов в нескольких повторных циклах сорбции без проведения регенерации сорбентов, а также после их регенерации 0.1 М HCl (рис. 4а).

Как следует из рис. 4а, сорбционная емкость сорбентов при повторной сорбции (без регенерации) постепенно снижается, однако сохраняется достаточно высокой в течение пяти-шести циклов сорбции для феррита цинка и трех-четырех циклов для феррита кобальта. Регенерация сорбентов раствором соляной кислоты снижает емкость сорбентов в 1.5-2 раза по отношению к исходной величине. Повторная регенерация отработанного сорбента на основе феррита цинка после каждого сорбционного цикла возобновляет и сохраняет емкость сорбента постоянной, что может указывать на достаточно хорошую стабильность материала

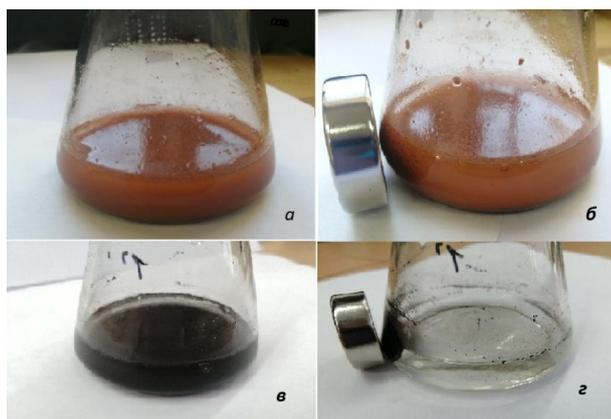


Рис. 5. Магнитная сепарация сорбентов на основе феррита цинка (а, б) и феррита кобальта (в, г) из водных дисперсий 0,01 н CuSO_4 с помощью Nd-магнита

Fig. 5. Magnetic separation of sorbents based on zinc ferrite (a, b) and cobalt ferrite (c, d) from aqueous dispersions of 0.01 N CuSO_4 using an Nd magnet

в условиях сорбционного эксперимента. В случае феррита кобальта сорбционная емкость сорбента последовательно падает на 30-40 % при проведении повторной сорбции и повторной регенерации, что свидетельствует о дезактивации поверхности сорбента.

Сравнение значений степени очистки воды, R , %, от ионов меди (рис. 4б) показывает, что более эффективным сорбентом является феррит цинка. При увеличении массы вводимого сорбента, т.е. при повышении соотношения сорбент/раствор, степень очистки воды существенно повышается, от 34 до 60% для образца феррита цинка. Однако, в случае использования феррита кобальта степень очистки воды повышается незначительно и не обеспечивает эффективного извлечения ионов меди.

На рис. 5 представлены результаты качественной оценки магнитных свойств сорбентов при действии неодимового магнита на водные дисперсии феррита цинка и феррита кобальта.

Как следует из Рис.5, действие магнитного поля неодимового магнита обеспечивает полную магнитную сепарацию феррита кобальта из водной дисперсии равновесного раствора и очищение жидкой фазы, тогда как феррит цинка сепарируется лишь частично (Рис. 5а, б). Феррит

кобальта является магнитотвердым материалом, для которого коэрцитивная сила равна 5.3 кЭ, а намагниченность насыщения около 80 ед/г при напряженности поля 15 кЭ [15]. Феррит цинка является магнитомягким материалом, намагниченность его насыщения существенно ниже ($2,5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, коэрцитивная сила 15 кЭ [4], $13.32 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ при напряженности поля 40 кЭ [44]), что не позволяет быстро и эффективно отделять сорбент от раствора действием внешнего магнитного поля. Тем не менее, каждый из исследованных образцов ферритов металлов может быть использован для создания композитных сорбентов, способных проявлять в широком диапазоне магнитную восприимчивость и сорбционное сродство.

Заключение

Нанодисперсные порошки феррита кобальта и феррита цинка, синтезированные методом цитратного горения, обнаружили различное сорбционное поведение в отношении ионов меди в водных растворах, что обусловлено различием в морфологии частиц сорбентов и характере активных центров поверхности. Сорбционное равновесие для феррита цинка устанавливается медленнее, чем для феррита кобальта, что адекватно опи-

сывается моделью псевдо-второго порядка и подтверждается низкими значениями константы скорости k_2 . Сорбционная емкость феррита цинка в два раза превышает емкость феррита кобальта, что обусловлено, как более высокой удельной поверхностью, так и большей плотностью активных центров на единице поверхности феррита цинка. Модель адсорбции Фрейндлиха и модель БЭТ наилучшим образом описывают экспериментальные изотермы адсорбции. Гетерогенная поверхность сорбентов обеспечивает благоприятные условия сорбции ионов меди в случае феррита цинка и неблагоприятные в случае феррита кобальта. В области средних и высоких концентраций растворов сорбенты склонны к полимолекулярной сорбции ионов меди. При снижении $\text{pH} < 3$ сорбция ионов

меди падает за счет конкурентной сорбции протонов и перезарядки поверхности сорбента. Сорбенты на основе феррита цинка успешно сохраняют сорбционную емкость в течение пяти-шести повторных циклов сорбции, как без, так и в условиях регенерации, однако не обеспечивают высокой степени магнитной сепарации, в отличие от феррита кобальта, который легко и эффективно сепарируется из дисперсии. Для создания эффективных магнитных сорбентов рекомендуется допировать шпинели феррита цинка ионами кобальта при синтезе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Faraji M., Shirani M., Rashidi-Nodeh H. The recent advances in magnetic sorbents and their applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2021; 141: 116302. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116302>.
2. Dabagh Sh., Haris S.A., Ertas Y.N. Engineered Polyethylene Glycol-Coated Zinc Ferrite Nanoparticles as a Novel Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2023; 9(7). <https://doi.org/10.1021/acsbio-materials.3c00255>
3. Khodosova N., Novikova L., Tomina E., Belchinskaya L., Zhabin A., Kurkin N., Krupskaya V., Zakusina O., Koroleva T., Tyupina E., et al. Magnetic Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe_2O_4 Spinel. *Minerals*. 2022; 12: 1474. <https://doi.org/10.3390/min12111474>
4. Tomina E., Novikova L., Kotova A., Meshcheryakova A., Krupskaya V., Morozov I., Koroleva T., Tyupina E., Perov N., Alekhina Y. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Zeolite}$ Nanocomposites for Sorption Extraction of Cu^{2+} from Aqueous Medium. *AppliedChem*. 2023; 3:

452-476. <https://doi.org/10.3390/applied-chem3040029>

5. Ali A., Shah T., Ullah R., Zhou P., Guo M., Ovais M., Tan Z., Rui Y. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications. *Front. Chem*. 2021; 9: 629054. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.629054>

6. Osman A.I., El-Monaem E.M.A., Elgarahy A.M. Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: a review. *Environ. Chem. Lett*. 2023; 21: 2337-2398. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01603-4>

7. Chernyh Ja.Ju., Vereshhagina T.A., Mazurova E.V., Parfenov V.A., Solov'ev L.A., Vereshhagin S.N., Sharonova O.M. Magnitnye kompozitnye sorbenty dlja izvlechenija tzhzhelyh metallov iz zhidkikh othodov i ih immobilizacii v mine-ralopodobnoy matrice. *Zhurnal SFU. Himija*. 2019; 446-457. (In Russ.)

8. Tomina E.V., Khodosova N.A., Sinelnikov A.A., Zhabin A.V., Kurkin N.A., Novikova L.A. Influence of the method of formation a nanosized $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{nontronite}$



- composite on its structure and properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2022; 24(3): 379-386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>
9. Liandi A.R., Cahyana A.H., Kusumah A.J.F., Lupitasari A., Alfariza D.N., Nuraini R., Sari R.W., Kusumasari F.C. Recent trends of spinel ferrites (MF_{e2}O₄: Mn, Co, Ni, Cu, Zn) applications as an environmentally friendly catalyst in multicomponent reactions: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2023; 7: 100303. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100303>
10. Tomina E.V., Kurkin N.A., Doroshenko A.V. Sintez nanorazmernogo ferrita kobal'ta i ego kataliticheskie svoystva v Fentonopodobnyh processah. *Neorganicheskie materialy*. 2022; 58(7): 727-732. (In Russ.)
11. Uddin Md.J., Jeong Y.-K. Application of magnesium ferrite nanomaterials for adsorptive removal of arsenic from water: Effects of Mg and Fe ratio. *Chemosphere*. 2022; 307(3): 135817. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135817>
12. Goldman A. Crystal Structure of Ferrites. In: Handbook of Modern Ferromagnetic Materials. *The Springer International Series in Engineering and Computer Science*, 1999; 505. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4917-8_11
13. Shilpa Amulya M.A., Nagaswarupa H.P., Anil Kumar M.R., Ravikumar C.R., Prashantha S.C., Kusuma K.B. Sonochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications. *Applied Surface Science Advances*. 2020; 1: 100023. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100023>
14. Islam S., Md. Rahman L., Md. Moni R., Biswas B., Md. Ahmed, Nahid Sharmin F. Impacts of annealing temperature on microstructure, optical and electromagnetic properties of zinc ferrites nanoparticles synthesized by polymer assisted sol-gel method. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023; 16(10): 105186. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105186>
15. Haiduk Yu.S., Korobko E.V., Kottikov D.A., Svito I.A., Usenka A.E., Pankov V.V. Preparation and characterization of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials. *Kondensirovannye sredy I mezhfaznye granitsy. = Condensed Matter and Interphases*. 2022; 24(1): 19-28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>
16. Ghasemi A. Magnetic Ferrites and Related Nanocomposites, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2022. 656 p.
17. Ivanets A., Prozorovich V., Roshchina M., Kouznetsova T., Budeiko N., Kulbitskaya L., Hosseini-Bandegharai A., Masindi V., Pankov V. A comparative study on the synthesis of magnesium ferrite for the adsorption of metal ions: Insights into the essential role of crystallite size and surface hydroxyl groups. *Chemical engineering journal*. 2021; 411: 128523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128523>
18. Simonescu C.M., Tătăruș A., Culiță D.C., Stănică N., Butoi B., Kuncser A. Facile Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanoparticles in the Presence of Sodium Bis (2-ethyl-hexyl) Sulfosuccinate and Their Application in Dyes Removal from Single and Binary Aqueous Solutions. *Nanomaterials*. 2021; 11: 3128. <https://doi.org/10.3390/nano11113128>
19. Tolmacheva V.V., Apjari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. Magnitnye sorbenty na osnove nanochastich oksidov zheleza dlja vydelenija i koncentrirovaniya organicheskikh soedinenij. *Zhurn. analit. himii*. 2016; 71(4): 339-356. (In Russ.)
20. Debnath K., Pramanik A. Heterogeneous bimetallic ZnFe₂O₄ nanopowder catalyzed facile four component reaction for the synthesis of spiro[indoline-3,2'-quinoline] derivatives from isatins in water medium. *Tetrahedron Lett*. 2015; 56(13): 1654-1660. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.02.030>
21. Greg S., Sing K. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost' M., Mir, 1984, 306 p. (In Russ.)
22. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F.,



- Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9-10): 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
23. Tovbin Ju.K. Molekuljarnaja teorija adsorbicii v poristyh telah. M.: Fiz-matlit, 2012. 624 p. (In Russ.)
24. Donohue M.D., Aranovich G.L. Classification of Gibbs adsorption iso-therms. *Advances in Colloid and Interface Science.* 1998; 76-77, 137-152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X)
25. Adsorption Isotherms. In: Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Jürgen U. Keller, Reiner Staudt. Springer, Boston, MA. 2005: 359-413. https://doi.org/10.1007/0-387-23598-1_8
26. Sing K.S.W., Williams R.T. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology.* 2004; 22(10): 773-782.
27. Grozdov D., Zinicovscaia I. Mesoporous Materials for Metal-Laden Wastewater Treatment. *Materials.* 2023; 16(17): 5864. <https://doi.org/10.3390/ma16175864>.
28. Luzanova V.D., Rozhmanova N.B., Lanin S.N., Nesterenko P.N. Application of zeolites in high-performance liquid chromatography. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2023; 23(4): 691-704. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11576>
29. Barbosa F.F., de Oliveira Soares J., Miranda M.O., Torres M.A.M., Braga T.P. Catalysis Application of Magnetic Ferrites and Hexaferrites. In: Handbook of Magnetic Hybrid Nanoalloys and their Nanocomposites, 2022. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34007-0_48-1
30. Qin H., He Y., Xu P., Huang D., Wang Z., Wang H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., Wang Ch. Spinel ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. *Advances in Colloid and Interface Science.* 2021; 294: 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>
31. Maji N., Dosanjh, H.S. Ferrite Nanoparticles as Catalysts in Organic Reactions: A Mini Review. *Magnetochemistry*, 2023; 9: 156. <https://doi.org/10.3390/magnetochemis-try9060156>
32. León G., Hidalgo A.M., Martínez A., Guzmán M.A., Miguel B. Methylparaben Adsorption onto Activated Carbon and Activated Olive Stones: Comparative Analysis of Efficiency, Equilibrium, Kinetics and Effect of Graphene-Based Nanomaterials Addition. *Appl. Sci.* 2023; 13: 9147. <https://doi.org/10.3390/app13169147>
33. Krizhanovskaja O.O., Sinjaeva L.A., Karpov S.I., Selemenev V.F., Borodina E.V., Rjossner F. Kineticheskie modeli pri opisani sorbcii zhirorastvorimyh fiziologicheskii aktivnyh veshhestv vysokouporjadochennymi neorganicheskimi kremnij-soderzhashhimi materialami. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2014; 14(5): 784-794. (In Russ.)
34. Brandani S. Kinetics of liquid phase batch adsorption experiments. *Adsorption.* 2021; 27(3): 353-368. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00258-9>
35. Khamizov R.H., Sveshnikova D.A., Kucherova A.E., Sinjaeva L.A. Kineticheskaja model' sorbcionnyh processov v ogranichenom ob'eme: sravnenie raschetnyh i jeksperimental'nyh dannyh. *Zhurnal fizicheskoi himii.* 2018; 92(10): 1619-1625. <https://doi.org/10.1134/S0044453718100114> (In Russ.)
36. Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J.S., Khudiev A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption.* 2009; 15(1): 65-73.
37. Kotova D.L., Vasil'eva S.Ju., Krysanova T.A. Equilibrium of the Acid-Activated System Clinoptilolite Tuff - Ethanol Solution of β -Carotene. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2014; 14(2): 190-196. (In Russ.)
38. Le D.T., Butyrskaja E.V., Volkov A.A., Gneushev A.S. Issledovanie adsorbicii jenantiomerov gistidina na uglerodnyh na-



notrubkah v vodnom rastvore na osnove razlichnykh modelej adsorbtsii. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022; 22(3): 235-242. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9330> (In Russ.)

39. Kumar M., Dosanjh H.S., Singh H. Removal of lead and copper metal ions in single and binary systems using biopolymer modified spinel ferrite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018; 6(5): 6194-6206. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.054>

40. Taguba M.A.M., Ong D.C., Ensano B.M.B., Kan C.-C., Grisdanurak N., Yee J.-J., de Luna M.D.G. Nonlinear Isotherm and Kinetic Modeling of Cu(II) and Pb(II) Uptake from Water by MnFe₂O₄/Chitosan Nano-adsorbents. *Water*. 2021; 13: 1662. <https://doi.org/10.3390/w13121662>

41. Manimozhi V., Saravanathamizhan R., Sivakumar E. K.T., Jaisankar V. Adsorption Study of Heavy Metals Removal from Wastewater Using PVA-Nano Ferrite Com-

posites. *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2020; 16(3): 189-200.

42. Chakraborty S., Menon D., Varri V.S.A., Sahoo M., Ranganathan R., Zhang P., Misra S.K. Does the doping strategy of fer-rite nanoparticles create a correlation between reactivity and toxicity? *Environ. Sci.: Nano*. 2023; 10: 1553-1569 <https://doi.org/10.1039/D3EN00076A>

43. de Vicente J., Delgado A.V., Plaza R.C., Durán J.D.G., González-Caballero F. Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles. Effect of pH and Applied Magnetic Fields. *Langmuir*. 2000; 16(21): 7954-7961. <https://doi.org/10.1021/la0003490>

44. Thandapani P., Viswanathan M.R., Denardin J.C. Magnetocaloric Effect and Universal Curve Behavior in Superparamagnetic Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized via Microwave Assisted Co-Precipitation Method. *Phys. Status Solidi A*. 2018; 1700842

Информация об авторах / Information about the authors

Л.А. Новикова – доцент кафедры химии и биотехнологии, к.х.н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

L.A. Novikova – Ph.D (chemistry), Associate professor, department of chemistry and biotechnology, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov", Voronezh, Russian Federation, e-mail: yonk@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1635-7739>

Е.В. Томина – д.х.н., заведующий кафедрой химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

О.Н. Молчанова – студентка 1 курса лесопромышленного факультета направления подготовки 19.03.01 – Биотехнология, профиль – Промышленная экология, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

O.N. Molchanova – student of woodworking faculty, specialty 19.03.01 – Biotechnology, profile – Industrial ecology, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: olle4ka2006mol@inbox.ru

Е.А. Жукова – студентка 1 курса лесопромышленного факультета направления подготовки 19.03.01 – Биотехнология, профиль – Промышленная экология, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация

E.A. Zhukova - student of woodworking faculty, specialty 19.03.01 – Biotechnology, profile – Industrial ecology, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: yelizaveta.zhukova.007@list.ru



А.В. Дорошенко – преподаватель СПО по Химии кафедры химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова; магистрант химического факультета Воронежского государственного университета; Воронеж, Россия

A.V. Doroschenko – Lecturer of the Department of Chemistry and Biotechnology, Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov; master-student of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: al.doroschenko2016@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-7487-5078>

Е.А. Тюпина - доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, к.т.н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E.A. Tyupina – Associate prof., Ph.D (engineering), associate prof., department of chemistry of high energy and radioecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation; e-mail: tk1972@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5151-4034>

Статья поступила в редакцию 31.05.2024; одобрена после рецензирования 11.09.2024; принята к публикации 18.09.2024.

The article was submitted 31.05.2024; approved after reviewing 11.09.2024; accepted for publication 18.09.2024.