

POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ



ROZPRAWA DOKTORSKA

MGR INŻ. IZABELA MALINOWSKA

**NANOMATERIAŁY O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH,
FOTOKATALITYCZNYCH, BIOBÓJCZYCH**

PROMOTOR:


DR HAB. INŻ. ANNA ZIELIŃSKA - JUREK, PROF. PG

Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Izabela Malinowska
Dyscyplina naukowa: nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: NANOMATERIAŁY O WŁAŚCIWOŚCIACH
MAGNETYCZNYCH, FOTOKATALITYCZNYCH, BIOBÓJCZYCH.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: NANOMATERIALS WITH MAGNETIC,
PHOTOCATALYTIC BIOCIDAL PROPERTIES

Promotor  <i>podpis</i>	Drugi promotor <i>podpis</i>
dr hab. inż. Anna Zielińska – Jurek, prof. PG	-
Promotor pomocniczy <i>podpis</i>	Kopromotor <i>podpis</i>
-	-

Gdańsk, rok 2023





OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Izabela Malinowska

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

NANOMATERIAŁY O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH, FOTOKATALITYCZNYCH,
BIOBÓJCZYCH.

do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Anną Zielińską – Jurek.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia 31.10.2023

Izabela Malinowska
.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/nie wyrażam zgody* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia 31.10.2023

Izabela Malinowska
.....
podpis doktoranta

¹ Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz 2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Izabela Malinowska

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: NANOMATERIAŁY O WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH, FOTOKATALITYCZNYCH, BIOBÓJCZYCH.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: NANOMATERIALS WITH MAGNETIC, PHOTOCATALYTIC BIOCIDAL PROPERTIES

Język rozprawy doktorskiej: POLSKI

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Anna Zielińska - Jurek

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: nanomateriały, degradacja farmaceutyków, biobójczość, powierzchnie samoczyszczące

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: nanomaterials, degradation of pharmaceuticals, biocide, self-cleaning surfaces

Streszczenie rozprawy w języku polskim:

Tematyka badawcza pracy doktorskiej obejmuje preparatykę i charakterystykę nanomateriałów o właściwościach magnetycznych, fotokatalitycznych, biobójczych. Celem pracy była preparatyka nanomateriałów na bazie TiO_2 oraz ZnFe_2O_4 oraz zastosowanie nanokompozytów w fotokatalizie heterogenicznej do degradacji ksenobiotyków niepodatnych na rozkład biologiczny i otrzymywania funkcjonalnych materiałów budowlanych. Otrzymane nanokompozyty scharakteryzowano za pomocą analizy powierzchni właściwej BET wraz z objętością porów, analizy rentgenograficznej XRD, analizy pętli histerezy magnetycznej oraz analizy mikroskopii elektronowej STEM. Otrzymane nanomateriały charakteryzują się właściwościami magnetycznymi, fotokatalitycznymi, biobójczymi. Taka hybrydowość właściwości pozwala na zastosowanie opisywanych materiałów jako fotokatalizatorów oraz dodatków do powszechnie znanych powłok ochronno-dekoracyjnych w celu nadania im nowych hybrydowych właściwości.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim:

The main aim of the doctoral dissertation was the preparation and characterization of nanomaterials with magnetic, photocatalytic and biocidal properties, with particular emphasis on TiO_2 and ZnFe_2O_4 compounds, which can be applied in heterogeneous photocatalysis for the degradation of xenobiotics not susceptible to biodegradation. The obtained nanocomposites were characterized by specific surface area and pore volume analyses, X-ray diffraction analysis, magnetic hysteresis loop analysis, and STEM microscopy analyses. The obtained nanomaterials were characterized by magnetic, photocatalytic and biocidal properties. This hybridity of properties allows the described materials to be used as photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants and as modifiers of commonly known protective and decorative coatings with self-cleaning, biocidal and magnetic properties.

Serdecznie dziękuję dr hab. inż. Annie Zielińskiej-Jurek, prof. PG za możliwość naukowego rozwoju oraz wszystkie cenne rady w trakcie wspólnej naukowej podróży.

Moją rozprawę doktorską dedykuję moim Córeczkom.

Dziewczynki Moje, jesteście najpiękniejszą częścią mnie. Nauczyłyście mnie na nowo odkrywać świat. Jesteście spełnieniem moich marzeń, moją siłą, moją największą inspiracją. Basiu i Michasiu jesteście w stanie osiągnąć wszystko co tylko sobie wymarzycie, nigdy się nie poddawajcie.

Kocham Was, Mama.

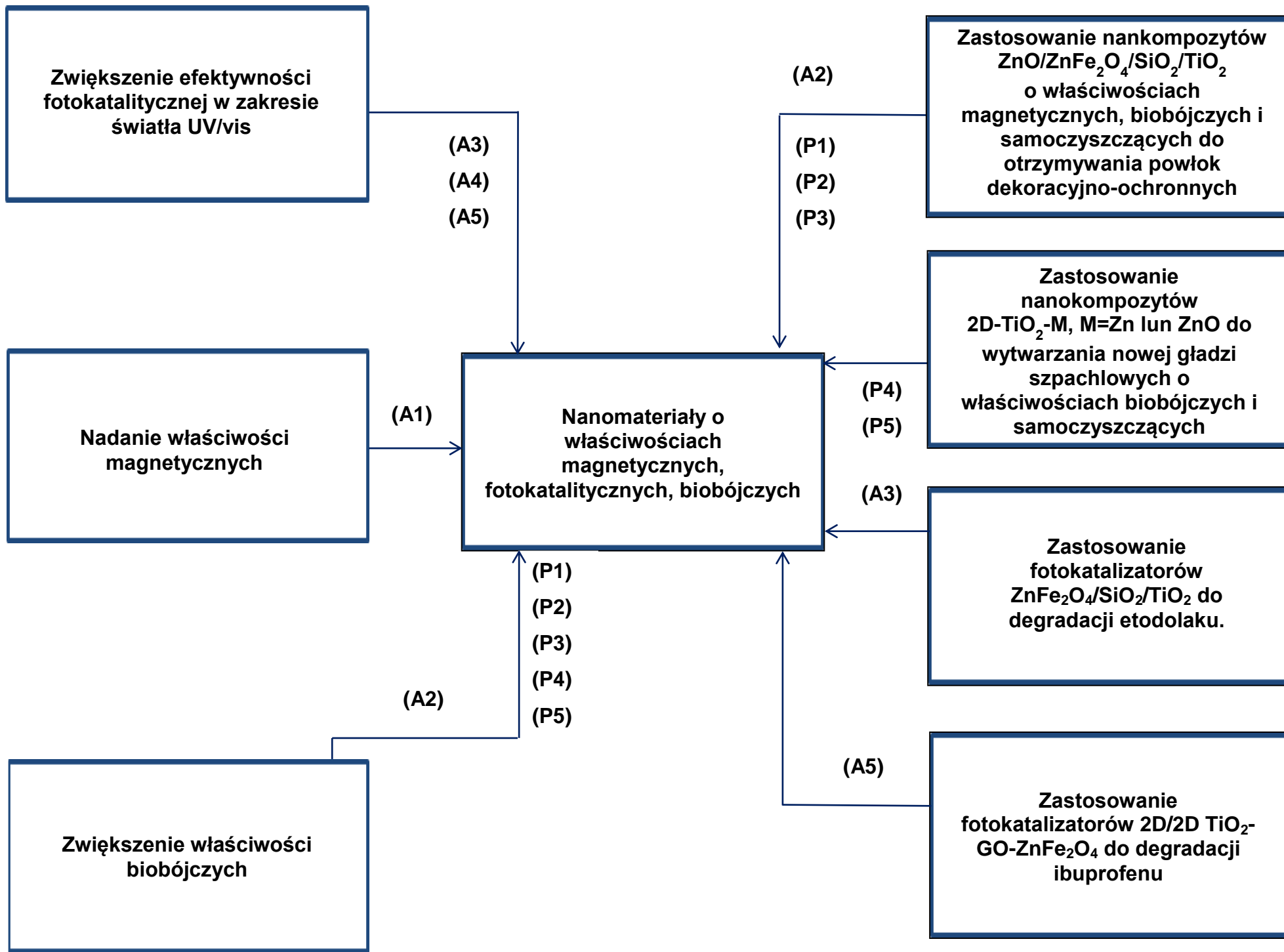
Chciałabym również podziękować mojemu Mężowi za nieustanne wsparcie i zrozumienie. To była długa i trudna podróż, ale razem daliśmy radę.

Mamo, dziękuję za to, że przez cały okres mojego studium doktoranckiego pomagałaś mi w opiece nad dziewczynkami, zawsze mogłam liczyć na Twoją pomoc. Dzięki Tobie mogłam realizować się na płaszczyźnie zawodowej i prywatnej jednocześnie.

Dziękuję, że jesteś, gdyby nie Ty, nie dałabym rady.

Dysertacja doktorska stanowi cykl pięciu powiązanych tematycznie oryginalnych prac twórczych w zakresie syntezy, charakterystyki i zastosowania nowych hybrydowych nanomateriałów na bazie TiO_2 , które charakteryzują się właściwościami magnetycznymi, biobójczymi oraz fotokatalitycznymi, opublikowanych w czterech czasopismach z listy JCR o sumarycznym $\text{IF} = 21.67$ oraz jednym rozdziale monografii naukowej. Ponadto, osiągnięcie naukowe udokumentowano rozwiązaniami technicznymi stanowiącymi treść pięciu krajowych zgłoszeń patentowych.

Cykl trzech zgłoszeń patentowych dotyczących sposobu otrzymywania i zastosowania kompozytów tryfunkcyjnych bio-foto-magnetycznych do wytwarzania powłok ochronnych i dekoracyjnych o właściwościach biobójczych, magnetycznych i samooczyszczających został wyróżniony nagrodą specjalną Marszałka Województwa Świętokrzyskiego w konkursie Student Wynalazca. Kompozycja została także nagrodzona srebrnym medalem na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków. Za całokształt pracy naukowej otrzymałam w konkursie EKOinnovator 2022 nagrodę główną, w kategorii Doktorant-Innowator.



Spis treści

Wykaz skrótów i symboli	11
I. Wprowadzenie.....	12
II. Cel i zakres pracy.....	17
III. Tezy pracy	18
IV. Materiały i metody badawcze	19
IV.1. Preparatyka nanomateriałów.....	19
IV.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych	20
V. Omówienie wyników badań	24
Podsumowanie i wnioski	31
Spis literatury.....	32
Załącznik 1 - Publikacja naukowa [A1] nt. <i>Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles. The effect of ionic strength, concentration and precursor type on morphology and magnetic properties</i>	36
Załącznik 2 - Publikacja naukowa [A2] nt. <i>New trifunctional acrylic water-based paint with self-cleaning, biocidal and magnetic properties</i>	48
Załącznik 3 - Publikacja naukowa [A3] nt. <i>Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalyst</i>	58
Załącznik 4 - Publikacja naukowa [A4] nt. <i>Synteza i charakterystyka nanokompozytów TiO₂ o właściwościach magnetycznych do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej</i>	70
Załącznik 5 - Publikacja naukowa [A5] nt. <i>Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen</i>	86

DOROBEK STANOWIĄCY ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

„Nanomateriały o właściwościach magnetycznych, fotokatalitycznych, biobójczych”

Lp.	Tytuł publikacji	MNiSW Pkt.	IF ₅
A1	Malinowska I. , Ryżyńska Z., Mrotek E., Klimczuk T., Zielińska-Jurek A.: Synthesis of CoFe ₂ O ₄ Nanoparticles: The Effect of Ionic Strength, Concentration, and Precursor Type on Morphology and Magnetic Properties. <i>Journal of Nanomaterials</i> (2020), s.1-12 DOI: 10.1155/2020/9046219	70	2.986
A2	Malinowska, I. , Paszkiewicz O., Markowska-Szczupak A., Zielińska-Jurek A.: New trifunctional acrylic water-based paint with self-cleaning, biocidal and magnetic properties. <i>Ceramics International</i> (2023) DOI:10.1016/j.ceramint.2023.10.166	100	5.532
A3	Mrotek E., Dudziak S., Malinowska I. , Pelczarski D., Ryżyńska Z., Zielińska-Jurek A.: Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ magnetic photocatalyst. <i>Science of the Total Environment</i> 724 (2020), s.1-12 DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.138167	200	7.963
A4	Malinowska I. , Mrotek, E., Zielińska-Jurek, A. (2019). Synteza i charakterystyka nanokompozytów TiO ₂ o właściwościach magnetycznych do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej. <i>Problematyka Z Zakresu Nauk O Środowisku – przegląd I Badania</i> , Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin (2019) ISBN 978-83-65932-93-8, 124-136.	80	brak
A5	Malinowska I. , Madajski P., Ostrowski A., Gómez-Polo C., Carvera L., Bednarski W., Kubica P., Zielińska-Jurek A.: Synthesis, characterization, and application of 2D/2D TiO ₂ -GO-ZnFe ₂ O ₄ obtained by the fluorine-free lyophilization method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen. <i>Environmental Science and Pollution Research</i> 30 (2023), s.35929-35944 DOI:10.1007/s11356-022-24587-0	100	5.19
	SUMARYCZNI	550	21.67

ZGŁOSZENIA PATENTOWE:

1. **I. Malinowska, A. Zielińska-Jurek**, Kompozycja trzyfunkcyjna o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych modyfikowana cząstkami kompozytu o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn do wytwarzania powłok ochronnych, sposób wytwarzania tej kompozycji trzyfunkcyjnej o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych, (2021) **P.437962**

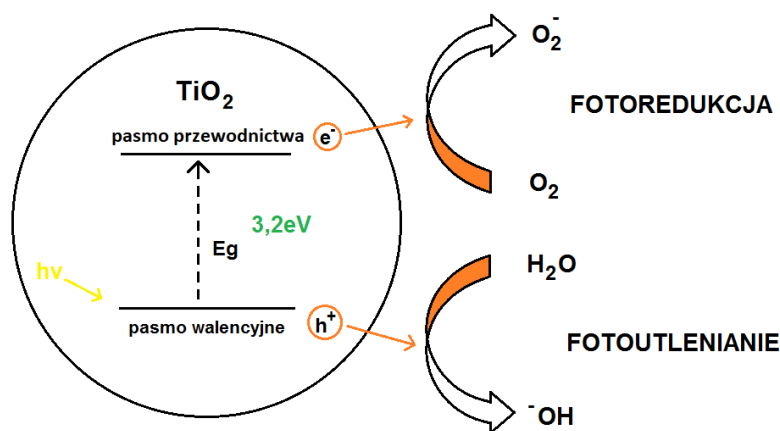
2. **I. Malinowska, A. Zielińska-Jurek**, Kompozycja tryfunkcyjna o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych modyfikowana cząstkami kompozytu aktywnego zawierającego TiO_2 oraz ZnFe_2O_4 o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn do wytwarzania powłok ochronnych, sposób wytwarzania tej kompozycji tryfunkcyjnej o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych, **(2021) P.437963**
3. **I. Malinowska, A. Zielińska-Jurek**, Kompozycja tryfunkcyjna o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych modyfikowana kompozytem zawierającym ZnFe_2O_4 do wytwarzania powłok ochronnych, sposób wytwarzania tej kompozycji tryfunkcyjnej o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych oraz biobójczych, **(2021) P.437964**
4. **I. Malinowska, A. Zielińska-Jurek**, Zewnętrzna warstwa powłokotwórcza oraz dwa sposoby wytwarzania zewnętrznej warstwy powłokotwórczej, **(2022) P.442761**
5. **I. Malinowska, A. Zielińska-Jurek**, Zewnętrzna warstwa powłokotwórcza oraz sposób wytwarzania zewnętrznej warstwy powłokotwórczej, **(2022) P.442762**

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

BET	- powierzchnia właściwa wyznaczona z równania Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a [m^2/g]
P25	- TiO_2 komercyjny, Evonik
UV	- promieniowanie ultrafioletowe (zakres 10-400 nm)
VIS	- promieniowanie widzialne (zakres 400-800 nm)
XRD	- rentgenografia strukturalna
a_m	- pojemność monowarstwy adsorpcyjnej
B	- indukcja magnetyczna [T]
E	- energia [eV]
E_g	- energia pasma wzbronionego [eV]
H	- natężenie zewnętrznego pola magnetycznego [A/m]
h ν	- długość fali świetlnej [nm]
K	- stała równowagi adsorpcji
M	- moment magnetyczny [emu/g]
R	- współczynnik proporcji stężenia wody do surfaktantu w układzie mikroemulsyjnym [-]
λ	- długość fali [nm]
x	- ciśnienie względne w zakresie 0,04-0,05

I. WPROWADZENIE

Fotokataliza to proces, który zachodzi przy udziale promieniowania elektromagnetycznego. Związki, które pochłaniają kwant promieniowania, ulegają aktywacji i tym samym inicjują reakcje chemiczne, jednocześnie nie zużywając się w trakcie procesu nazywane są fotokatalizatorami. Są to materiały półprzewodnikowe, takie jak: ZnO, CeO₂, SnO₂, ZrO₂, α-Fe₂O₃, WO₃ oraz TiO₂ [1]. Pasmowa budowa półprzewodników decyduje o ich zdolności do fotoaktywacji. Niskoenergetyczne pasmo walencyjne oraz wysokoenergetyczne pasmo przewodnictwa oddzielone są od siebie pasmem wzbronionym. Półprzewodniki charakteryzują się najczęściej szerokością pasma wzbronionego w zakresie od 1 do 3 eV. Absorpcja fotonu powoduje, że z całkowicie zapełnionego pasma walencyjnego zostaje wybity elektron do nieobsadzonego pasma przewodnictwa. W miejscu wzbudzonego elektronu w paśmie walencyjnym powstaje luka elektronowa (tzw. dziura elektronowa), czyli nieobsadzony poziom energetyczny, zachowujący się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego. Jednocześnie zachodzi dyfuzja reagentów z fazy ciągłej do powierzchni fotokatalizatora, co powoduje adsorpcję minimum jednego reagenta na powierzchni fotokatalizatora. Powstałe nośniki ładunku mogą migrować na powierzchnię fotokatalizatora i brać udział w reakcjach utleniania i redukcji związków chemicznych zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika [1,2]. Ostatnim etapem jest desorpcja produktów oraz ich usunięcie z przestrzeni reakcyjnej [3]. Na Rysunku 1 przedstawiono schemat procesu fotokatalizy zachodzącego na powierzchni najczęściej stosowanego w procesie fotokatalizy heterogenicznej półprzewodnika.



Rys. 1. Schemat procesu fotokatalizy zachodzącego na powierzchni TiO₂ [opracowanie własne]

Jednym z najczęściej stosowanych półprzewodników w reakcji degradacji zanieczyszczeń organicznych, zarówno w fazie wodnej, jak i gazowej jest tlenek tytanu(IV). Charakteryzuje się on wysokim potencjałem utleniającym zanieczyszczeń organicznych oraz wykazuje stabilność w szerokim zakresie pH.

W fotokatalizie heterogenicznej na granicy faz powietrze/woda/ciało stałe transport masy uzależniony jest od powierzchni kontaktu międzyfazowego. Kiedy fotokatalizator jest zdyspergowany w postaci zawiesiny, odpowiednią powierzchnię kontaktu międzyfazowego można osiągnąć poprzez rozdrobnienie cząstek do rozmiarów nanometrycznych, napowietrzanie oraz mieszanie układu [4]. Istotnym parametrem decydującym o efektywności reakcji fotokatalitycznej i adsorpcji reagentów na

powierzchni półprzewodnika jest stopień rozwinięcia powierzchni właściwej fotokatalizatora, która wpływa wzrost efektywności adsorpcji zanieczyszczeń i może przyczyniać się do wzrostu aktywności fotokatalitycznej. Jednocześnie zbyt duże rozwinięcie powierzchni właściwej fotokatalizatora może wpływać na liczbę defektów krystalicznych sprzyjających rekombinacji elektronów i dziur [4].

Wymiarowość, a zatem struktura przestrzenna związku chemicznego jest jednym z kluczowych parametrów determinujących jego właściwości fizykochemiczne. Ten sam związek chemiczny może wykazywać inne właściwości w zależności od struktury krystalicznej 0D (zero-wymiarowej), 1D (jedno-wymiarowej), 2D (dwu-wymiarowej) lub 3D (trój-wymiarowej) [5-8]. Warstwowe struktury od dawna próbowano rozdzielić na pojedyncze warstwy atomowe. Do tej pory większość badań koncentrowała się na chemicznej eksfoliacji silnie warstwowych materiałów, a zwłaszcza interkalowanego grafitu [9]. Struktury quasi-0D, quasi-1D oraz 3D są dobrze poznane, natomiast w ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą struktury 2D, ze względu na wysokie rozwinięcie powierzchni [6,8], unikalne właściwości optyczne [10-11], elektroniczne [12], katalityczne [13] oraz mechaniczne [14].

Tlenek grafenu należy do materiałów dwuwymiarowych, który w ostatnim czasie cieszy się ogromnym zainteresowaniem z uwagi na wysoką zdolność adsorpcji związków organicznych poprzez silne oddziaływania π - π oraz w połączeniu z półprzewodnikiem obserwowaną obniżoną rekombinację par elektron-dziura [15]. Wytworzenie nanokompozytu typu TiO_2 -GO wpływa na wzmocnienie aktywności fotokatalitycznej tlenku tytanu(IV). Największy wzrost aktywności fotokatalitycznej dla TiO_2 zaobserwowano dla układów hybrydowych, w których zawartość GO stanowiła maksymalnie 2% wag. w stosunku do całego układu [16].

Fotokataliza to jedna z najbardziej nowoczesnych metod oczyszczania środowiska wodnego, jak i powietrza z zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych.

Zastosowanie TiO_2 w skali technologicznej wiąże się jednak z pewnymi ograniczeniami związanymi z aktywnością fotokatalizatora w zakresie promieniowania UV. Z uwagi na szerokość przerwy energetycznej, wynoszącej w zakresie 3,1 eV - 3,2 eV, do wzbudzenia cząstki TiO_2 i zainicjowania szeregu przemian fotochemicznych stosowane jest promieniowanie UV, które z punktu widzenia ekonomicznego generuje wysokie koszty związane ze stopniem konwersji energii świetlnej w energię cieplną. Ponadto nie można wykorzystać promieniowania słonecznego, gdyż zaledwie 3-5% promieniowania słonecznego stanowi promieniowanie UV. Aby zwiększyć fotoaktywność TiO_2 w szerszym zakresie spektrum promieniowania słonecznego, stosuje się domieszkowanie oraz modyfikację powierzchni fotokatalizatora. W literaturze opisywane jest domieszkowanie półprzewodnika jonami metali przejściowych, takich jak: żelazo, chrom, nikiel, wanad, mangan [4,17]; domieszkowanie niemetalami: jodem, azotem, borem, siarką węglem, fosforem, fluorem [18-20], modyfikację powierzchni metalami szlachetnymi: złotem, srebrem, platyną, palladem [21-24], modyfikację innymi półprzewodnikami, których szerokość pasma wzbronionego jest mniejsza niż 3,2 eV [25] oraz sensybilizację barwnikami [26].

Kolejnym wyzwaniem technologicznym do prowadzenia procesu fotokatalizy w powiększonej skali jest separacja fotokatalizatora po procesie oczyszczania. Do separacji fotokatalizatora stosowane są obecnie metody ultrafiltracji, koagulacji z flokulacją cząstek, sedymentacja, separacja w



polu sił odśrodkowych oraz separacja membranowa. Wymienione wyżej metody są zarówno energochłonne, jak i kosztowne. Rozwiązaniem problemu separacji może być zastosowanie TiO_2 immobilizowanego na nośniku stałym. Tlenek tytanu(IV) w formie nanocząstek osadzono na stałym podłożu m.in. stosując węgiel aktywowany, szkło, piasek, włókna optyczne, ceramikę, zeolity za pomocą metody zanurzeniowo-wynurzeniowej [27]. Metoda ta opiera się na kontrolowanym zanurzeniu podłoża w zawiesinie fotokatalizatora. Takie osadzenie tlenku tytanu(IV) na stałym podłożu prowadzi jednak do obniżenia aktywności fotokatalitycznej, która wynika ze zmniejszenia powierzchni kontaktu fotokatalizator - zanieczyszczenie. Dodatkowo, na powierzchni immobilizowanego fotokatalizatora mogą osadzać się inne produkty uboczne, które obniżają aktywność fotokatalityczną. Podczas procesu fotokatalizy, przy zastosowaniu takich nośników dochodzi również do ścierania warstwy fotokatalizatora (abrazji), co również wpływa na mniejszą wydajność procesu technologicznego. Rozwiązaniem problemu związanego z separacją fotokatalizatora jest modyfikacja struktury fotokatalizatora materiałem magnetycznym, co pozwoli na separację fotokatalizatora w zewnętrznym polu magnetycznym. Nanocząstki magnetyczne w połączeniu z fotokatalizatorami są separowane za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego oraz poddawane recyklingowi. W tym celu najczęściej stosowane są ferryty spinelowe, które charakteryzują się wysoką saturacją magnetyzacji M_s i niską wartością koercji [28].

Ferryty spinelowe opisywane są ogólnym wzorem AB_2O_4 . W podstawowym spinelu AB_2O_4 , A stanowi dwuwartościowy kation zajmujący miejsca czworościenne, podczas gdy B jest trójwartościowym kationem zajmującym miejsca oktaedryczne. W spinach odwrotnych połowa kationów B zajmuje miejsca czworościenne, a wzór jest przepisany jako $\text{B}[\text{AB}] \text{O}_4$ [29]. Ferryty spinelowe są interesującymi materiałami dielektrycznymi ze względu na właściwości magnetyczne, w połączeniu z wysoką stabilnością chemiczną i termiczną. Ferryty spinelowe stosowane są w wielu gałęziach przemysłu. Produkcja ferrytów spinelowych rośnie z roku na rok, a ich zastosowania są coraz szersze [30]. Już w latach 70 ubiegłego wieku związki te stanowiły elementy anten radiowych, filtrów szumów czy modułów transformatorów. W ostatnich latach ferryty spinelowe o rozmiarach nanometrycznych cieszą się ogromnym zainteresowaniem z uwagi na nowe, unikalne właściwości cząstek w porównaniu z materiałem makroskopowym [31]. Nanocząstki ferrytów spinelowych wykazują właściwości superparamagnetyczne. W superparamagnetykach nie występuje zjawisko remanencji. Po odjęciu zewnętrznego pola magnetycznego tracą magnetyzację, wynika to z uśrednienia momentów magnetycznych pojedynczych krystalitów. Zjawisko to jest warunkowane anizotropią magnetyczną, zależną od składu chemicznego, struktury krystalicznej oraz morfologii materiału [32].

Nanometryczne ferryty spinelowe znalazły zastosowanie w branży elektronicznej do produkcji słuchawek bezprzewodowych, twardych dysków, komputerów, termozłączy czy części samochodowych. Jednym z nowych zastosowań ferrytów spinelowych jest produkcja magnetycznych części silnika prądu stałego z napędem elektrycznym. Zastosowanie magnesów ferrytowych w samochodach napędzanych elektrycznie są wysoce oczekiwane, chociaż istnieje wiele wyzwań technologicznych związanych z tą aplikacją.

Obecnie prowadzone są również badania nad zastosowaniem ferrytów do takich procesów jak transformacja energii słonecznej na energię z wodoru za pomocą ferrytów spinelowych jako katalizatorów oraz rozkład termiczny NO_x . Ferryty spinelowe cieszą się również zainteresowaniem w bioinżynierii do produkcji ultrasonograficznych środków kontrastowych [30]. W ostatnich latach coraz częściej proponowane jest zastosowanie kompozytów o właściwościach magnetycznych jako fotokatalizatorów, które łatwo można poddać separacji z zawiesiny reakcyjnej po procesie fotodegradacji [28].

Do głównych zastosowań procesu fotokatalizy należą: syntezy związków organicznych (kataliza fotoredoksowa), ochrona środowiska (procesy oczyszczanie wody i powietrza), chemia medyczna (synteza związków farmaceutycznych), sztuczna fotosynteza (redukcja CO_2), generowanie H_2 oraz do przeprowadzania reakcji stereoselektywnych.

Wraz z rozwojem współczesnego świata stale rośnie zapotrzebowanie na różnego rodzaju farmaceutyki, które pozwalają człowiekowi na walkę z infekcjami układu immunologicznego. Produkcja powszechnie używanych farmaceutyków wzrasta, każdego roku używa się tysiące ton substancji aktywnych, aby sprostać zapotrzebowaniu rynku farmaceutycznego. Ogromnym problemem środowiskowym jest degradacja substancji aktywnych do prostych związków podatnych na biodegradację. W niezmiennych formach substancje aktywne przedostają się do środowiska kumulując się w wodach. Jest to nie tylko problem lokalnych środowisk, w których występują zakłady produkujące ksenobiotyki, lecz problem globalny, ponieważ niewłaściwe użycie przeterminowanych farmaceutyków również przyczynia się do ich kumulacji w środowisku.

Niektóre z powszechnie stosowanych farmaceutyków, w tym leków z grupy przeciwbólowych i przeciwgorączkowych (paracetamol, ibuprofen, diklofenak, ketoprofen, etodolak, naproksen) oraz przeciwpadaczkowych (karbamazepina) nie są podatne na degradację biologiczną. Rozkład tych związków jest obecnie znaczącym problemem środowiskowym, ponieważ farmaceutyki te przechodzą przez cykl biologicznego oczyszczania w niezmiennym postaci i są wykrywane w szerokim zakresie stężeń od 5 do 3500 ng/dm^3 w jeziorach, rzekach, wodach powierzchniowych oraz oczyszczalniach ścieków. W związku z tym, degradacja farmaceutyków niepodatnych na rozkład biologiczny jest ważnym wyzwaniem środowiskowym.

W tym odniesieniu, pożądane są modyfikacje dobrze znanych i zbadanych półprzewodników, takich jak TiO_2 czy ZnO , tak aby uzyskać nowe hybrydowe fotokatalizatory o zwiększonej szybkości przemiany chemicznej związanej z efektywną separacją nośników ładunku i wytwarzaniem reaktywnych form tlenu w środowisku reakcji. Modyfikacje mają stawić czoła wyzwaniom technologicznym związanym z separacją oraz odzyskiem fotokatalizatora po procesie oczyszczania, zapewnić większą aktywność fotokatalityczną w zakresie promieniowania w świetle widzialnym oraz determinować dodatkowe unikalne właściwości fizykochemiczne. Otrzymanie nowych hybrydowych, zielonych fotokatalizatorów o właściwościach zarówno magnetycznych, biobójczych, jak i wysokiej aktywności fotokatalitycznej, pozwalających na efektywną degradację zanieczyszczeń organicznych niepodatnych na rozkład biologiczny stanowi istotny cel środowiskowy.

W dobie pandemii Covid-19 świat zatrzymał się, przestały pracować fabryki, zamknięto wiele zakładów przemysłowych i instytucji użytku publicznego. Ekspansja wirusa Sars-CoV-2 wyrzuciła

gospodarkę światową, wpływając na otaczającą nas rzeczywistość, ale przede wszystkim uświadamiając, że wszyscy jesteśmy narażeni na zakażenie i rozprzestrzenianie się mikroorganizmów chorobotwórczych. Nie tylko powietrze jakim oddychamy wpływa na nasze zdrowie, ale również powierzchnie np. ściany, urządzenia, meble, których nieświadomie dotykamy kilka razy na godzinę. Szczególnie na powierzchniach w obrębie miejsc publicznych, które są często zatłoczone, takie jak szpitale, szkoły, biura, galerie handlowe czy komunikacja miejska są miejscem najszybszego rozwoju mikroorganizmów chorobotwórczych [33]. Częste dezynfekcje takiego rodzaju powierzchni nie są możliwe, dlatego rozwiązaniem tego problemu jest opracowanie nowych warstw ochronnych, które niszczą lub blokują rozwój wirusów, bakterii i grzybów. W tym odniesieniu, tlenek cynku (II) stanowi tani i obiecujący związek o właściwościach biobójczych oraz fotokatalitycznych, bezpieczny dla ludzi i zwierząt, szeroko stosowany w farmacji [34] oraz kosmetologii [35].

Zastosowanie hybrydowych powłok ochronno-dekoracyjnych w budynkach użyteczności publicznej wpłynie na zahamowanie rozpowszechniania się patogenów chorobotwórczych i pozwoli na efektywne oczyszczanie powierzchni.

Odpowiedni dobór związków chemicznych, z uwzględnieniem ich struktury przestrzennej oraz modyfikacji związkami cynku, tytanu oraz węgla pozwoli na uzyskanie nowych nanomateriałów o właściwościach fotokatalitycznych, biobójczych, magnetycznych, które można stosować jako fotokatalizatory do degradacji uporczywych zanieczyszczeń organicznych oraz otrzymywania powłok ochronnych i materiałów budowlanych. Obecnie na rynku budowlanym brakuje produktów o takiej potrójnej funkcjonalności.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy doktorskiej jest opracowanie sposobu otrzymywania i charakterystyka nanomateriałów o właściwości biobójczych, magnetycznych, fotokatalitycznych.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje analizę właściwości fizykochemicznych oraz aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów hybrydowych do degradacji zanieczyszczeń organicznych, w tym substancji farmaceutycznych – ibuprofenu oraz etodolaku, niepodatnych na rozkład biologiczny pod wpływem promieniowania UV i vis. Zbadano mechanizm degradacji oraz zidentyfikowano najważniejsze produkty pośrednie degradacji oraz określono wpływ reaktywnych form tlenu na efektywność degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych.

Zakres rozprawy doktorskiej obejmuje również zastosowanie nanokompozytów typu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ o stechiometrycznej i niestechiometrycznej zawartości atomów Fe do Zn do modyfikacji farby akrylowej, co pozwala na otrzymanie nowych hybrydowych powłok ochronno-dekoracyjnych o właściwościach samoczyszczących, biobójczych oraz magnetycznych.

Ponadto, otrzymane nanokompozyty typu $2\text{DTiO}_2\text{-GO-M}$ oraz $2\text{DTiO}_2\text{-M}$, gdzie M= Zn lub ZnO zastosowano do modyfikacji gładzi szpachlowej, co pozwala na otrzymanie nowych hybrydowych materiałów budowlanych o właściwościach samoczyszczących oraz biobójczych.

III. TEZY PRACY

Na podstawie omówienia literatury przedmiotu oraz wstępnych badań własnych zostały sformułowane następujące tezy pracy:

1. Modyfikacja syntezy ferrytu spinelowego, z niestechiometryczną zawartością atomów żelaza do cynku, wpłynie na wzrost właściwości biobójczych $ZnFe_2O_4$;
2. Synteza struktury 2D TiO_2 oraz modyfikacja struktury TiO_2 tlenkiem grafenu i związkami cynku pozwoli na uzyskanie hybrydowych nanokompozytów o zwiększonej aktywności fotokatalitycznej oraz wysokiej aktywności biobójczej;
3. Zastosowanie nanokompozytów na bazie TiO_2 , 2D TiO_2 , GO, ZnO do modyfikacji materiałów budowlanych, pozwala na uzyskanie nowych produktów o właściwościach samoczyszczących, magnetycznych i biobójczych;
4. Modyfikacja kompozytu na bazie TiO_2 za pomocą ferrytu cynkowego umożliwi separację magnetyczną fotokatalizatora po procesie fotokatalitycznej degradacji w fazie wodnej.

IV. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

IV.1. Preparatyka nanomateriałów

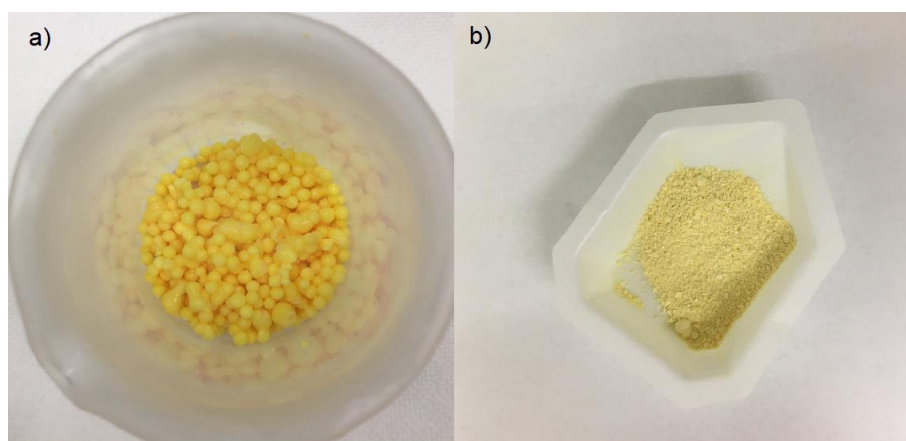
Wszystkie metody syntezy są szczegółowo opisane w załączonych publikacjach naukowych [A1] - [A5], które wchodzi w skład dysertacji doktorskiej.

Preparatyka ferrytu cynkowego o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn

W celu otrzymania niestechiometrycznego ferrytu cynkowego, rozpuszczono sole metali $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i ZnCl_2 w niestechiometrycznej proporcji molowej 1:2 (Fe:Zn) i 1:1,5 (Fe:Zn). Następnie metale wytrącono z jednorodnego roztworu przez dodanie 5 M NaOH w temperaturze pokojowej, korygując wartość pH do 10. Mieszaninę reakcyjną poddano reakcji hydrotermalnej w autoklawie w temperaturze 200°C przez 5 godzin. Następnie stały produkt odseparowano w polu magnetycznym, kilkakrotnie przemywając wodą dejonizowaną i wysuszono do stałej masy. Proponowana metoda syntezy pozwala na otrzymanie nanokompozytów hybrydowych o rozmiarach nanometrycznych, zawierających w strukturze ZnFe_2O_4 oraz ZnO.

Preparatyka nanokompozytów magnetycznych 2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4

Siarczan tytanu TiOSO_4 (Sigma Aldrich) rozpuszczono w wodzie dejonizowanej ($\text{DI-H}_2\text{O}$), jednocześnie ogrzewając roztwór do temperatury 35°C . Następnie całość ochłodzono do temperatury 0°C przy użyciu łaźni lodowej. W celu wtrącenia osadu dodano roztwór wody amoniakalnej do pH 8. Otrzymany osad przemyto kilkakrotnie wodą dejonizowaną, odwirowano i ponownie zdyspergowano w $\text{DI-H}_2\text{O}$. Następnie do zawiesiny dodano roztwór nadtlenu wodoru. Po dodaniu $30\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}_2$ doszło do obniżenia pH z 8 do 2 i zmiany koloru zawiesiny z białej na żółtą.



Rysunek 2. Na rysunku przedstawiono a) zamrożony peroksytytanowy żel, b) zliofilizowany prekursor 2D TiO_2 .

Zawiesinę mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej do powstania klarownego roztworu, który poddano starzeniu przez 48 godzin w temperaturze 3°C w celu utworzenia żółtego żelu, który następnie zamrożono przez wkroplenie go do ciekłego azotu i przeniesiono do liofilizatora.

Proces liofilizacji prowadzono w temperaturze - 74°C pod ciśnieniem 0,003 mbar. Liofilizowany materiał kalcynowano w 700 °C przez 1 godzinę, gotowy produkt to arkusze 2D TiO₂.

Następnie, tlenek grafenu (Sigma Aldrich), zdyspergowano w mieszaninie alkoholu etylowego (EtOH) i wody dejonizowanej (DI-H₂O). Tak przygotowany roztwór poddano działaniu ultradźwięków przez 30 minut w celu izolacji warstw grafitu. Następnie dodano 2D TiO₂ (przygotowany zgodnie z powyższą procedurą). Całość mieszano i umieszczono w autoklawie ze stali nierdzewnej wyłożonej teflonem, poddając reakcji hydrotermalnej w 130°C przez 6 h. Końcowy produkt 2D TiO₂-GO odseparowano oraz kilkakrotnie przemyto mieszaniną EtOH/DI-H₂O. Suszono do stałej masy w temperaturze 70°C.

Nanocząstki ZnFe₂O₄ zdyspergowano w wodzie dejonizowanej i poddano działaniu ultradźwięków przez 10 minut. Kationowy środek powierzchniowo czynny (CTAB) rozpuszczono w mieszaninie wody dejonizowanej i roztworu wody amoniakalnej, a następnie dodano ferryt cynkowy. Po czasie 1 h dodano 2D TiO₂-GO. Całość mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego przez 24 godziny. Mieszaninę reakcyjną poddano reakcji hydrotermalnej w autoklawie w 30°C przez 24 godziny. Otrzymany produkt odseparowano magnetycznie i oczyszczono kilkakrotnie wodą dejonizowaną w celu usunięcia środka powierzchniowo czynnego przed suszeniem w 70°C. Otrzymany materiał kompozytowy kalcynowano w 550°C przez 3 h.

IV.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych

IV.2.1. Analiza aktywności fotokatalitycznej

W celu analizy aktywności fotokatalitycznej w reaktorze kwarcowym umieszczono 0,1 g fotokatalizatora, oraz 50 cm³ roztworu badanego zanieczyszczenia organicznego. Reaktor kwarcowy zaopatrzony był w mieszadło i umieszczony w ciemnej przestrzeni ograniczającej dopływ światła zewnętrznego do układu. Mieszanina reakcyjna była cały czas napowietrzana $V_{\text{pow.}}=5\text{dm}^3/\text{h}$. Po upływie 30 minut, kiedy ustalił się już stan równowagi reakcji bez dostępu światła, pobierano próbkę „0”. Następnie naświetlano próbki promieniowaniem z zakresu UV/vis. Całościowy proces naświetlania prowadzono 60 minut, przy czym co 20 minut za pomocą strzykawki pobierano 1,5 cm³ próbki. Fotokatalizator separowano z zawiesiny przed oznaczeniem stężenia degradowanego związku organicznego.

IV.2.2. Analiza powierzchni właściwej metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET)

Powierzchnię właściwą wyznaczono metodą izotermy BET (Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a) wykorzystując aparat Micromeritics Gemini V (model 2365, Norcross, GA, USA). Analizowane próbki o masie około 0,3 g poddawano odgazowywaniu przez 2 godziny w temperaturze 200°C w aparacie Micromeritics FlowPrep 060. Następnie wyznaczono ilość zaadsorbowanego azotu na powierzchni fotokatalizatorów. Adsorpcja zachodziła w temperaturze 77K. Gazem nośnym w układzie był hel. Zmiany przewodności cieplnej gazowej mieszaniny odzwierciedlają zmiany procesu adsorpcji oraz desorpcji. Z wyznaczonej izotermy adsorpcji wykorzystującej równanie Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a obliczono powierzchnię właściwą badanych nanomateriałów.

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m K} + \frac{K-1}{a_m K} x$$

gdzie:

- x - ciśnienie względne w zakresie 0,04-0,05;
- a_m - pojemność monowarstwy absorpcyjnej,
- K - stała równowagi adsorpcji.

IV.2.3. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

Analizy dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych nanokompozytów zostały wykonane za pomocą aparatu MiniFlex 600 firmy Rigaku. Parametry analizy:

- zakres kątów odbicia 2 Theta: 5-80°,
- prędkość skanowania: 1,00°/min,
- krok skanowania: 0,008°.

Wielkość kryształitów cząstek w kierunku pionowym do odpowiedniej płaszczyzny sieci określono za pomocą równania Scherrera w oparciu o skorygowaną pełną szerokość w połowie maksimum (FWHM) pików XRD i kąta dyfrakcji. Jako metodę korekcji zastosowano odejmowanie FWHM standardu. Zawartość fazy krystalicznej i amorficznej analizowano przy użyciu wewnętrznego standardu (NiO, Aldrich, Niemcy).

IV.2.4. Spektroskopia rozproszonego odbicia w zakresie UV-vis (DR/UV-vis)

W celu analizy właściwości absorpcji promieniowania elektromagnetycznego otrzymanych nanocząstek zarejestrowano widma odbicia rozproszonego (DR) przy użyciu spektrofotometru Jasco V-670 wyposażonego w kulę integrującą PIN-757. Jako odniesienie użyto BaSO₄. Energie pasma wzbronionego obliczono z odpowiedniej funkcji Kubelka – Munka, F(R), która jest proporcjonalna do absorpcji promieniowania, poprzez wykreślenie F(R)0,5E_{ph}0,5 względem E_{ph}, gdzie E_{ph} to energia fotonu.

IV.2.5. Analiza ruchliwości elektroforetycznej w funkcji pH (pomiar potencjału dzeta)

Badania przeprowadzono za pomocą dynamicznego rozpraszania światła Nano-ZS Zetasizer (Malvern Instruments, Wielka Brytania) wyposażonego w wewnętrzny laser o mocy 4,0 mW.

IV.2.6. Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR)

Badania w podczerwieni (IR) cząstek przeprowadzono w zakresie 500–5000 cm⁻¹ za pomocą spektrometru podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) Nicolet 8700 (Thermo) wyposażonego w kryształ diamentu o pojedynczym odbiciu.

IV.2.7. Analiza pętli histerezy magnetycznej

Zbadano właściwości magnetyczne otrzymanych ferrytów spinelowych oraz nanokompozytów. Magnetyczne pętle histerezy zostały wykonane przy użyciu systemu pomiaru właściwości fizycznych (PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, USA). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 293K w zakresie 0-3T.



IV.2.8. Separacja magnetyczna

Otrzymane nanokompozyty odseparowano magnetycznie. W celu obliczenia procentowego odzysku fotokatalizatora, 1g MFe_2O_4 zdyspergowano w 12 cm^3 wody destylowanej. Następnie za pomocą zewnętrznego pola magnetyczne odseparowano nanocząstki. Czas separacji wyniósł 5 minut. Odseparowane cząstki suszono do stałej masy.

IV.2.9. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię powierzchni fotokatalizatorów analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM z korelacją Cs (High Angle Annular Dark Field, HAADF) wraz z mapowaniem EDXS powierzchni (JEOL200F, Zaventem, Belgia).

IV.2.10. Analiza wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HR-TEM)

Morfologię przygotowanych fotokatalizatorów zbadano za pomocą wysokorozdzielczej analizy przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR-TEM, FEI Europe, Tencai F20 X-Twin). Do analizy TEM cząstki 2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ zostały zdyspergowane w alkoholu etylowym i umieszczone w łaźni ultradźwiękowej na 1 minutę, a następnie kilka kropli zawiesiny osadzono na mikrosiatce Lacey Carbon.

IV.2.11. Analiza elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS)

Analizę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przeprowadzono przy użyciu potencjostatu-galwanostatu (system AutoLab PGStat 302N, Utrecht, Holandia) pod kontrolą oprogramowania GPS / FRA. Jako elektrodę odniesienia zastosowano Ag / AgCl (3M KCl), natomiast jako przeciwelektrodę zastosowano siatkę platynową. Widma mierzone w zakresie częstotliwości od 20 kHz do 1 Hz przy amplitudzie 50 mV prądu przemiennego. Widma elektronowego rezonansu spinowego (ESR/EPR) rejestrowano w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru BRUKER ELEX-SYS (pasmo X) wyposażonego w bardzo czuły rezonator ER4122 SHQE-W1.

IV.2.12. Analiza chromatografii cieczowej LC-TOFMS

Szybkość degradacji ibuprofenu mierzono jako spadek stężenia badanego związku organicznego za pomocą chromatografii cieczowej - kwadropolowej spektrometrii mas z czasem przelotu (LC-TOFMS). Pomiarów wykonano przy użyciu systemu LC 1200 Infinity (Agilent, USA) z DAD (detektorem diodowym) i QTOF 6540 (Agilent, USA). Wszystkie moduły kontrolowane były przez MassHunter v B9.0 i B7.0 i to oprogramowanie służyło do gromadzenia i przetwarzania danych. W ostatecznej zoptymalizowanej metodzie oddzielania możliwych produktów ubocznych wykorzystano kolumnę Zorbax XDB-C8 (150 x 4,6 mm, 3 μm). Warunki chromatograficzne były następujące: natężenie przepływu 0,8 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ w trybie izokratycznym, składającym się z 60% H_2O i 40% acetonitrylu v/v, temperatura rozdzielania utrzymywana była na poziomie 35°C, a objętość nastrzyku wynosiła 0,005 cm^3 . Parametry detekcji i jonizacji były następujące: zbieranie danych w trybie SCAN MS w zakresie 50-300 m/z, temperatura gazu 300°C, przepływ gazu suszącego 8 $\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, przepływ gazu nebulizatora 35 psig, napięcie kapilary, fragmentatora i odpieniacza utrzymywano odpowiednio 3500, 60 i 60 V.

IV.2.13. Analiza toksyczności

Toksyczność początkową roztworu ibuprofenu i jego produktów degradacji określono na podstawie hamowania bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* (Microtox Acute Reagent, Modern Water, Wielka Brytania). Testy toksyczności przeprowadzono przy użyciu standardowego protokołu Microtox Acute Toxicity Test Screening 81,9%, a luminescencję określono przy użyciu Microtox Model 500 (Modern Water, Wielka Brytania).

IV.2.14. Analiza spektroskopii fluorescencyjnej

Widma fluorescencji fotokatalizatorów mierzono za pomocą spektrofotometru fluorescencyjnego (Perkin Elmer LS55).

IV.2.15. Analiza właściwości antybakteryjnych

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe określono przy użyciu bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* K12 (ATCC 29425) i bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461). Badane mikroorganizmy hodowano w dwóch rodzajach płynnych pożywek – bulionie odżywczym (NB) dla *E. coli* i infuzji mózgowo-sercowej (BHI) dla *Staphylococcus epidermidis* i inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C. Następnie hodowlę testową rozcieńczono 0,85% sterylnym roztworem buforu solankowego do końcowego stężenia w standardzie McFarlanda do końcowego stężenia ok. $1,5 \times 10^6$ CFU/ml. Badania przeprowadzono zgodnie z normą ASTM E2149-01.

V. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W niniejszej części pracy zaprezentowano wyniki prowadzonych badań ujętych w dysertacji doktorskiej w postaci cyklu 5 oryginalnych prac twórczych w zakresie przedstawionych zagadnień badawczych, opublikowanych w 4 czasopismach z listy JCR o sumarycznym IF= 21.67, jednym rozdziale w monografii naukowej. Ponadto, wyniki badań są przedmiotem 5 zgłoszeń patentowych. Krótki opis prac został przedstawiony poniżej.

W pierwszym etapie prowadzonych badań omówionych w pracy [A1] skoncentrowano się na syntezie ferrytu spinelowego charakteryzującego się najwyższą wartością saturacji magnetyzacji, niską remanencją, które pozwalają na efektywną separację cząstek po procesie oczyszczania w zewnętrznym polu magnetycznym. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano najwyższą wartość M_s dla spinelowego ferrytu kobaltu. Dla serii otrzymanych cząstek CoFe_2O_4 zbadano wpływ siły jonowej, stężenia metali, temperatury kalcynacji oraz rodzaju prekursora na właściwości magnetyczne.

W ostatnich latach nanomateriały w postaci ferrytu kobaltu cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich unikalne właściwości elektryczne, katalityczne, magnetyczne, optyczne i medyczne [31,36], które determinują ich potencjalne zastosowania w katalizie, czujnikach gazów, systemach przechowywania informacji, diagnostyce i terapii medycznej [30,37-40]. Obecnie badania skoncentrowane są także na zastosowaniu ferrytów kobaltu do separacji fotokatalizatorów magnetycznych po procesach oczyszczania wody [28] i separacji bakterii [30]. Zaletą nanocząstek CoFe_2O_4 jest większa anizotropia krystaliczna o jeden rząd w porównaniu do magnetytu o tej samej wartości saturacji magnetyzacji. Dlatego moment magnetyczny ferrytu kobaltu relaksuje się znacznie wolniej niż w przypadku magnetytu lub maghemitu o podobnej wielkości cząstek [41].

W tym odniesieniu, w niniejszych badaniach skoncentrowano się na właściwościach magnetycznych ferrytu kobaltu otrzymywanego w procesie hydrotermalnym w temperaturach kalcynacji w zakresie 400-800°C, przy użyciu różnych prekursorów soli metali. Po raz pierwszy zbadano wpływ prekursorów metali z grupy siarczanów, chlorków i azotanów oraz ich stężenia stosowanych do syntezy nanocząstek ferrytu kobaltu, wpływ siły jonowej, środowiska reakcji i temperatury kalcynacji na wielkość, właściwości strukturalne i magnetyczne nanocząstek CoFe_2O_4 .

Wpływ prekursorów był bezpośrednio skorelowany z właściwościami magnetycznymi. Cząstki CoFe_2O_4 z prekursorów siarczanów metali wykazywały najwyższe namagnesowanie nasycenia (M_s) wynoszące $60 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, najniższe namagnesowanie remanentne (M_r) wynoszące $9 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ oraz koercję (H_c) równą 0,007 T. W związku z tym, prekursory siarczanów metali wykorzystano do dalszych badań wpływu stężenia metali, siły jonowej roztworu oraz temperatury kalcynacji na właściwości fizykochemiczne cząstek CoFe_2O_4 .

Wpływ siły jonowej badano w zakresie stężeń 1,25–5 M roztworów siarczanów metali. Średni rozmiar hydrodynamiczny CoFe_2O_4 wzrastał od 46 nm do 54 nm wraz ze wzrostem stężenia metali i siły jonowej. Ponadto, zaobserwowano, że koercja była mniejsza dla cząstek otrzymanych w roztworach o największej sile jonowej, natomiast stężenie metali i temperatura kalcynacji wpływały na namagnesowanie nasycenia i morfologię otrzymanych cząstek ferrytu kobaltu.

Podsumowując, zaobserwowano istotny wpływ rodzaju prekursora, jego stężenia oraz siły jonowej roztworu na morfologię i właściwości magnetyczne cząstek ferrytu kobaltu otrzymanych metodą hydrotermalną. Stwierdzono, że skład chemiczny prekursorów metali jest skorelowany z właściwościami magnetycznymi. Siła jonowa roztworu metali wpływa na koercję, natomiast stężenie metali silnie wpływa na namagnesowanie nasycenia i morfologię otrzymanych cząstek ferrytu kobaltu. W związku z tym, zmianę stężenia metali, siły jonowej i temperatury kalcynacji można uznać za prostą metodę optymalizacji morfologii, a w konsekwencji właściwości magnetycznych cząstek ferrytu spinelowego kobaltu.

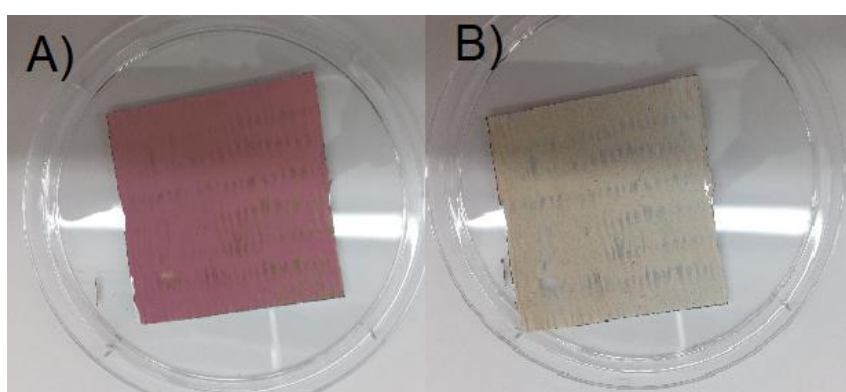
Jednocześnie, poszukując zastosowań dla otrzymanych nanomateriałów o właściwościach magnetycznych, zwróciłam uwagę na spinelowy ferryt cynku, który ze względu na obecność Zn w strukturze wykazuje dodatkowo właściwości biobójcze. Otrzymane ferryty spinelowe kobaltu nie wykazywały właściwości antybakteryjnych, które zbadano na szczepach bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus*. Natomiast ferryt spinelowy cynku wykazywał strefy zahamowania wzrostu bakterii *Escherichia coli* oraz *Staphylococcus aureus* wynoszące odpowiednio 18,9 mm oraz 11,2 mm. W związku z tym, w dalszym etapie prowadzonych badań do otrzymywania materiałów fotokatalitycznych o właściwościach magnetycznych zastosowano ferryt spinelowy cynku.

$ZnFe_2O_4$ jest jednym z szeregu spineli sześciennych na bazie żelaza. Ferryt cynkowy jest podstawową strukturą spinelu z jonami Zn w miejscach tetraedrycznych (A) i jonami Fe w miejscach oktaedrycznych [B]. Ze względu na superaktywne oddziaływanie antyferromagnetyczne pomiędzy jonami B-B, spinelowy ferryt cynku jest antyferromagnetyczny. Ponadto, spinelowy ferryt cynku wykazuje właściwości biobójcze. Mandal i in. [42] potwierdzili, że nanocząstki ferrytu spinelowego cynku wykazały podobne właściwości biobójcze do znanych antybiotyków. Natomiast García-Cruz i in. [43] wykazali działanie nanocząstek ferrytu cynku przeciwko bakteriom fitopatogennym.

$ZnFe_2O_4$ charakteryzuje się magnetyczną strukturą materiału polegającą na antyrównoległym uporządkowaniu elementarnych momentów magnetycznych w podsieciach sieci krystalicznej. Jednakże, gdy jest on otrzymywany w nanoskali, energia związana z niskim rozmiarem cząstek sprzyja rozkładowi mieszanego kationu, w którym jony Zn^{2+} i Fe^{3+} są rozmieszczone wzdłuż miejsc A i B, co powoduje powstanie mieszanej struktury spinelu [44]. Spinelowy ferryt cynkowy jest paramagnetykiem w temperaturze pokojowej, wynika to z zajęcia przez niemagnetyczne atomy cynku tetraedrycznych miejsc w strukturze krystalograficznej [45].

W pracy naukowej [A2] scharakteryzowano po raz pierwszy hybrydowe farby o właściwościach biobójczych, magnetycznych oraz samoczyszczących. Nowe materiały kompozytowe na bazie ferrytu spinelowego o niestechiometrycznej zawartości Fe do Zn, będące również przedmiotem trzech zgłoszeń patentowych (UPRP) zostały wykorzystane do otrzymywania trójfunkcyjnej farby nowej generacji o właściwościach magnetycznych, antybakteryjnych i samoczyszczących. Ponadto niestechiometryczny ferryt spinelowy cynku w połączeniu z TiO_2 pozwolił na otrzymanie powierzchni o silnych właściwościach biobójczych. Właściwości samoczyszczące zbadano w reakcji degradacji barwnika – czerwieni obojętnej. Właściwości samoczyszczące farby modyfikowanej $ZnO/ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ (próbka S4) przedstawiono na Rysunku 3. Po procesie barwienia próbka charakteryzowała się jednolicie czerwonym kolorem (Rysunek 3a). Ponadto proces

fotodegradacji doprowadził do skutecznej degradacji barwnika, a próbka powróciła do pierwotnego koloru (Rys. 3b). Dostępna w handlu biała farba nie była aktywna fotokatalitycznie. Dla próbki referencyjnej S0, stanowiącej niemodyfikowaną komercyjną farbę, nie zaobserwowano fotodegradacji. Dla próbek S1 i S2 farby modyfikowanej nanocząstkami ferrytu spinelowego cynku o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn, skuteczność degradacji barwnika wyniosła odpowiednio 47,5% i 56,6%. Największą efektywność fotodegradacji wynoszącą 93% zaobserwowano dla próbki S4, zawierającej kompozyt $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ o stosunku Fe:Zn wynoszącym 1:2. Dla próbki S3 obserwowane właściwości samoczyszczące były niewiele niższe, a efektywność procesu degradacji barwnika wynosiła około 86,2%. Różnica wynika ze zwiększonej zawartości ZnO w strukturze kompozytu $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (próbka S4, Fe:Zn równa 1:2), co jest związane z metodą syntezy fotokatalizatora.



Rysunek 3. Zdjęcia próbki S4 przed procesem fotodegradacji barwnika (czerwień obojętna) (a) i po procesie fotodegradacji (b).

Podsumowując, w przedstawionej pracy [A2] po raz pierwszy opisano materiały budowlane zawierające jako substancję czynną – kompozyt na bazie TiO_2 , ZnO i ZnFe_2O_4 o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn oraz sposób wytwarzania trójfunkcyjnej farby. Nowością w produktach budownictwa są trójfunkcyjne nanomateriały o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych i biobójczych. Proponowany produkt – farba trójfunkcyjna, wzbogaca ofertę rynkową w szeroko rozumianej branży wyrobów budowlanych. Scharakteryzowane nanokompozyty o właściwościach biobójczych, magnetycznych i samoczyszczących, potwierdzają skuteczność produktu w postaci farby trójfunkcyjnej pod względem właściwości magnetycznych (analiza nasycenia namagnesowania), właściwości biobójczych (analizy właściwości biobójczych przeprowadzone na szczepach bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus epidermidis* i Gram-ujemnych *Escherichia coli* oraz właściwości samoczyszczących w reakcji degradacji barwnika. Farby zawierające cząsteczki $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ wykazały wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową w warunkach światła widzialnego. Obecnie na rynku nie ma nanomateriałów do otrzymywania powłok ochronnych w postaci farb, które jednocześnie wykazują właściwości biobójcze, magnetyczne i samoczyszczące – fotokatalityczne.

W kolejnym etapie przeprowadzonych badań, które są przedmiotem kolejnych dwóch zgłoszeń patentowych otrzymano nowe hybrydowe gładzie szpachlowe modyfikowane nanocząstkami

2D-TiO₂-M, M=Zn lub ZnO, charakteryzujące się właściwościami biobójczymi oraz samoczyszczącymi. Sposób otrzymywania hybrydowych gładzi szpachlowych jest przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych [P4] oraz [P5].

W kolejnym etapie badań otrzymane fotokatalizatory magnetyczne zastosowano do degradacji zanieczyszczeń z grupy aktywnych substancji farmaceutycznych niepodatnych na rozkład biologiczny [A3-A5].

Etodolak, kwas 1,8-dietyl-1,3,4,9 – tetrahydropiran - [3,4-b]indolo-1-ocowy jest stosowany na całym świecie jako lek przeciwzapalny, przeciwbólowy i przeciwgorączkowy w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów, przewlekłego zapalenia tkanek miękkich (naczyń, ścięgien), zapalenie nerwów oraz osteoporozy [46-47]. Ten środek farmaceutyczny jest metabolizowany w wątrobie. Choć jedynie 1% etodolaku wydalane jest z organizmu człowieka w postaci niezmienionej przez nerki z moczem, a 16% z kałem, etodolak często jest wykrywany w środowisku wodnym, np. rzekach, jeziorach czy wodach morskich [48-50]. W 2011 roku w próbkach wody rzecznej w Hyogo w Japonii wykryto etodolak (ETD) w stężeniu 0,3 ng·dm⁻³ [60]. W 2019 roku Guzel i in. stwierdzili jego obecność w stężeniu 47,35 ng·dm⁻³ w rzece Ceyhan w południowej Turcji [51]. ETD ma negatywny wpływ na organizmy wodne, takie jak algi, rozwielitki i ryby, powodując zaburzenia w prawidłowym rozwoju lub upośledzając już ukształtowane narządy organizmów żywych [52]. Jednak, co szczególnie istotne, etodolak i jego pochodne są podatne na bioakumulację [53].

W pracy naukowej [A3] po raz pierwszy zbadano podatność na fotokatalityczną degradację etodolaku. Jako fotokatalizator zastosowano syntezowany nanokompozyt na bazie TiO₂ sprzężony z nanocząstkami ferrytu spinelowego cynku w celu efektywnej separacji i odzysku fotokatalizatora po procesie oczyszczania.

W pracy wykazano, że zastosowanie procesu fotokatalizy w obecności fotokatalizatora ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ zawierającego w strukturze anataz oraz ferryt spinelowy cynku wpływa na wzrost efektywności degradacji i mineralizacji etodolaku w porównaniu z procesem fotolizy. Zbadano wpływ długości fali promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV i vis oraz pH układu reakcyjnego na fotokatalityczny rozkład etodolaku. Najbardziej wydajną degradację etodolaku zaobserwowano w warunkach naświetlania promieniowaniem w zakresie UV-vis przy użyciu fotokatalizatora magnetycznego rdzeń-otoczka ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂, w środowisku o pH wynoszącym powyżej 4 (pKa=4,7) i poniżej 7. W reakcji fotokatalitycznej w obecności ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-650-II około 100% etodolaku uległo degradacji w czasie 20 min naświetlania promieniowaniem UV i UV-vis. Ponadto, na podstawie analizy HPLC/DAD i HPLC/MS określono sześć związków pośrednich zarówno w reakcji fotolizy, jak i w reakcji fotokatalitycznej degradacji oraz zaproponowano ścieżkę fotodegradacji etodolaku w obecności otrzymanego fotokatalizatora. W zakresie UV-vis po 40 min fotolizy degradacja etodolaku wynosiła 100%, jako jedyną pochodną zaobserwowano formowanie laktamu niepodatnego na dalszą degradację. Z kolei zastosowanie fotokatalizy w obecności ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ prowadzi do utleniania etodolaku do spiro-pochodnej, która ulega dalszej degradacji do prostych związków alifatycznych.

Podsumowując, po raz pierwszy zastosowano proces fotokatalizy w obecności nanokompozytu magnetycznego do efektywnej fotodegradacji etodolaku. Wykazano wpływ

parametrów procesu fotodegradacji (pH, źródła światła) na efektywność degradacji i mineralizacji etodolaku. Wykazano możliwość zastosowania procesu fotokatalizy w obecności zaprojektowanego fotokatalizatora magnetycznych o strukturze rdzeń-otoczka do degradacji substancji aktywnych leków.

Jedną z metod aktywacji TiO_2 w szerszym zakresie spektrum promieniowania elektromagnetycznego oraz zwiększenia stopnia separacji nośników ładunku jest modyfikacja powierzchni fotokatalizatora za pomocą nanocząstek metali, w szczególności nanocząstek metali szlachetnych, wykazujących zdolność do absorbowania promieniowania z zakresu widzialnego, związaną z występowaniem zlokalizowanego rezonansu plazmonu powierzchniowego (ang. Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), czyli drgań oscylacyjnych gęstości swobodnych elektronów. LSPR występuje, jeżeli na elektrony z pasma przewodnictwa metalu oddziałuje pole elektromagnetyczne, które wprawia elektrony w drgania. Po jednej stronie nanocząstki tworzy się ładunek ujemny (chmura elektronowa), natomiast po drugiej stronie – ładunek dodatni. Wielkość i zawartość cząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO_2 są istotnymi czynnikami, które mogą wpływać na separację nośników ładunku w kontakcie z powierzchnią półprzewodnika.

W pracy **[A4]** omówiono wyniki badań dla nanokompozytów na bazie TiO_2 modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych Pt lub Pd. Otrzymane nanokompozyty $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ oraz $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pd}$ charakteryzowały się znacznym rozwinięciem powierzchni właściwej BET wynoszącym $180\text{-}190\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Wielkość krystalitów ferrytu cynkowego określona na podstawie analizy dyfrakcji rentgenowskiej wynosiła około 9-10 nm, wielkość ta determinuje zjawisko superparamagnetyzmu, co świadczy o tym, że nanokompozyt posiada również właściwości umożliwiające separację w zewnętrznym polu magnetycznym po procesie oczyszczania wody. Aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji fenolu jako modelowego zanieczyszczenia organicznego pod wpływem promieniowania UV/vis i vis. Zaobserwowano wzrost aktywności fotokatalitycznej dla próbek fotokatalizatora magnetycznego modyfikowanego platyną pod wpływem światła UV/vis i vis. Dodatkowo, wprowadzenie na etapie syntezy do środowiska reakcji HIO_3 wpłynęło korzystnie na aktywację TiO_2 w zakresie światła widzialnego (próbka $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-I-Pt}$) w porównaniu do fotokatalizatora $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Pt}$.

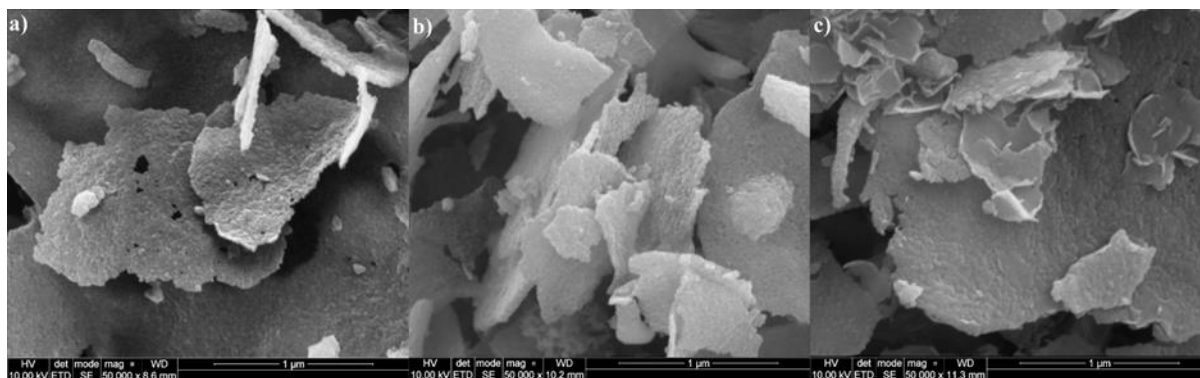
Podsumowując, w wyniku przeprowadzonych badań otrzymano fotokatalizatory magnetyczne $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ o strukturze rdzeń-otoczka, które zastosowano do degradacji fenolu w wodzie. Wykazano wpływ modyfikacji nanocząstkami metali (Pt, Pd) oraz dodatku HIO_3 na aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów w zakresie światła UV-vis i vis.

W pracy **[A5]** przedstawiono wyniki badań dotyczących zastosowania hybrydowych fotokatalizatorów 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ otrzymanych techniką liofilizacji bezfluorowej do degradacji ibuprofenu pod wpływem promieniowania UV-vis. Ibuprofen (Ibu), kwas izobutylofenylopropionowy, to niesteroidowy lek przeciwzapalny, wydawany bez recepty. Stosowany w łagodzeniu bólu, leczeniu stanów zapalnych i obniżaniu gorączki. Światowa produkcja farmaceutyku wynosi kilka kiloton rocznie, jest to trzeci najpopularniejszy lek na świecie [54-55]. Związek ten stanowi ogromny problem środowiskowy, ponieważ występuje w wodach powierzchniowych i gruntowych.

W 2007 r. ibuprofen wykryto w ściekach w północnej Szkocji w stężeniu $405\text{ ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ [56]. Ternes [57] i inni wykryli ibuprofen w szerokim zakresie stężeń od $0,07\text{-}0,37\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ w rzekach

i ściekach w Niemczech. Farmaceutyk wykryto także w rzekach Katalonii (Hiszpania) [58]. Próbki wody pobrane z jeziora Greifenreduced zawierały również zanieczyszczenia farmaceutyczne, w tym ibuprofen [59]. W 2003 r. Andreozzi [59] wraz z współpracownikami oznaczył ibuprofen oraz inne farmaceutyki w rzekach europejskich miast. W badaniu wzięto pod uwagę: Francję, Włochy, Szwecję i Grecję. Z przedstawionych danych wynika że niesteroidowy lek przeciwzapalny jest trudny do usunięcia, a skala problemu jest nie tylko lokalna, ale także globalna. Ponadto ibuprofen ulega bioakumulacji w organizmach żywych [60]. Prezentowane badania pokazują, że ibuprofen stanowi zagrożenie dla żywych organizmów, dlatego ważne jest poszukiwanie zaawansowanych procesów oczyszczania wód do efektywnej degradacji zanieczyszczeń organicznych niepodatnych na rozkład biologiczny.

Do fotodegradacji ibuprofenu zastosowano dwuwymiarowe arkusze TiO_2 otrzymane metodą liofilizacji bezfluorowej, co pozwala na otrzymywanie struktur dwuwymiarowych zgodnych z zasadami zielonej chemii. Nanoarkusze TiO_2 modyfikowano GO, a następnie za pomocą ZnFe_2O_4 , który dodatkowo zapewnia właściwości superparamagnetyczne i umożliwia separację fotokatalizatora po procesie fotodegradacji. Morfologię otrzymanego 2D TiO_2 przedstawiono na Rysunku 4. Ponadto, analizy mikroskopowe za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego potwierdziły powstanie struktury nanokompozytu 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ o całkowitej wielkości cząstek kompozytu wynoszącej 30-40 nm. Za pomocą analizy spektroskopowej EDS potwierdzono obecność Zn, Fe, C, O i Ti w strukturze materiału fotokatalitycznego. Sygnały dla Zn i Fe występowały w tym samym obszarze wewnątrz struktury, a sygnały dla C, O i Ti poza strukturą cząstki magnetycznej. W kompozycie tlenek grafenu składa się z kilku warstw.



Rysunek 4. Obrazy skaningowej mikroskopii elektronowej nanoarkuszy TiO_2 otrzymanych metodą liofilizacji

Otrzymany nanokompozyt 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ charakteryzował się prawie anhysteretyczną odpowiedzią magnetyczną wraz z wysoką początkową podatnością magnetyczną, umożliwiając efektywną separację fotokatalizatora w zewnętrznym polu magnetycznym. Zastosowanie ferrytu spinelowego cynku jako materiału magnetycznego pozwoliło na separację fotokatalizatora z zawiesiny z wydajnością ponad 96%, w czasie krótszym niż 5 minut. Świadczy to o możliwości efektywnego odzyskiwania fotokatalizatora i ponownego jego zastosowania w kolejnych cyklach fotodegradacji. Wykazano, że w procesie fotolizy ibuprofen uległ przekształceniu do bardziej toksycznych produktów pośrednich, podczas gdy w procesie fotokatalizy, w obecności otrzymanego

fotokatalizatora 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ zaobserwowano wysoką efektywność degradacji ibuprofenu w czasie krótszym niż 20 minut, prowadzącą do powstania nietoksycznych i bardziej podatnych na biodegradację produktów. Na podstawie analiz właściwości fotokatalitycznych w obecności zmiataczy ładunku oraz analizy widm elektronowego rezonansu spinowego (ESR) stwierdzono, że anionorodniki ponadtlenkowe •O₂⁻ oraz tlen singletowy ¹O₂ odgrywają kluczową rolę w fotodegradacji ibuprofenu.

Podsumowując, przeprowadzone badania potwierdzają, że dwuwymiarowy kompozyt magnetyczny jest obiecującym fotokatalizatorem do degradacji aktywnych substancji farmaceutycznych pod wpływem światła słonecznego. Wykazano znaczenia anionorodników ponadtlenkowych oraz tlenu singletowego w mechanizmie degradacji ibuprofenu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej dysertacji doktorskiej wykazano istotny wpływ rodzaju prekursora, jego stężenia oraz siły jonowej roztworu na morfologię i właściwości magnetyczne cząstek ferrytu spinelowego kobaltu otrzymanych metodą hydrotermalną. Wykazano korelację właściwości magnetycznych ze składem chemicznym prekursora metalu. Zaobserwowano wpływ stężenia jonów metali, siły jonowej i temperatury kalcynacji na właściwości magnetyczne cząstek ferrytu.

W kolejnym etapie badań po raz pierwszy otrzymano i scharakteryzowano $ZnFe_2O_4$ o niestechiometrycznej zawartości Fe:Zn charakteryzujący się silnymi właściwościami antibakteryjnymi. Otrzymane kompozyty na bazie TiO_2 oraz niestechiometrycznego $ZnFe_2O_4$ zastosowano jako modyfikatory farby komercyjnej, co pozwoliło na uzyskanie trójfunkcyjnych materiałów o właściwościach fotokatalitycznych, magnetycznych i biobójczych. Otrzymany materiał budowlany w postaci farby trójfunkcyjnej, wzbogaca ofertę rynkową w szeroko rozumianej branży wyrobów powłok ochronno-dekoracyjnych. Obecnie na rynku nie ma materiałów do otrzymywania powłok ochronnych w postaci farb, które jednocześnie wykazują właściwości biobójcze, magnetyczne i samoczyszczące – fotokatalityczne.

W pracy po raz pierwszy przedstawiono zastosowanie nanokompozytu magnetycznego $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ o strukturze rdzeń-otoczka w procesie fotodegradacji etodolaku pod wpływem światła UV oraz UV-vis. Zaobserwowano wpływ długości fali światła i pH na kinetykę procesu fotodegradacji. Dodatkowo modyfikacja powierzchni $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ za pomocą Pt i domieszkowanie jodem wpłynęły na wzrost aktywności fotokatalitycznej pod wpływem światła UV-vis i vis.

W kolejnym etapie badań, otrzymane fotokatalizatory w postaci nanoarkuszy TiO_2 w połączeniu z tlenkiem grafenu i ferrytem spinelowym cynku zastosowano do efektywnej degradacji ibuprofenu w czasie krótszym niż 30 min pod wpływem promieniowania UV-vis. Otrzymane hybrydowe fotokatalizatory 2D/2D $TiO_2-GO-ZnFe_2O_4$ o właściwościach fotokatalitycznych oraz superparamagnetycznych były stabilne w kolejnych cyklach degradacji ibuprofenu i wykazywały podatność na separację w zewnętrznym polu magnetycznym.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej mają znaczący wpływ na rozwój badań w zakresie preparatyki nowych fotokatalizatorów na bazie Fe i Zn, w tym fotokatalitycznej degradacji farmaceutyków niepodatnych na rozkład biologiczny oraz otrzymywania materiałów budowlanych o właściwościach samoczyszczących, magnetycznych i biobójczych.

SPIS LITERATURY

1. Paszyc S., Podstawy fotochemii. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1992.
2. Grabowska E., Reszczyńska J., Zaleska A., Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂. A review: Water research (2012) 5453-5471.
3. Grzybowska-Świerkosz B., Elementy katalizy heterogenicznej. Wydawnictwo Naukowe PAN, 1993.
4. Zalas M., Synthesis of N-doped template-free mesoporous titania for visible light irradiation. Catalysis Today 230 (2014) 91-96.
5. Kroto H. W., Fischer J. E., Cox D. E., Order and disorder in fullerene and fulleride solids. The Fullerenes (Pergamon, Oxford) 2 (1993).
6. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354 (1991) 56-58.
7. Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K., Crespi V. H., Cohen M. L., Louie S. G., Zettl A., Boron nitride nanotubes. Science 269 (1995) 966-967.
8. Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G., Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. Nature 360 (1992) 444-446.
9. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Intercalation compounds of graphite. Advances in Physics 51 (2002) 1-186.
10. Ithurria S., Tessier M. D., Mahler B., Lobo R. P. S. M., Dubertret B., Efros A. L., Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. Nature Materials 10 (2011) 936-941.
11. Zeng H., Dai J., Yao W., Xiao D., Cui X., Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. Nature Nanotechnology 7 (2012) 490-493.
12. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A., Single-layer MoS₂ transistors. Nature Nanotechnology 6 (2011) 147-150.
13. Jaramillo T. F., Jørgensen K. P., Bonde J., Nielsen J. H., Hørch S., Chorkendorff I., Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. Science 317 (2007) 100-102.
14. Rapoport L., Bilik Y., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen S. R., Tenne R., Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants. Nature 387 (1997) 791-793.
15. Nguyen-Phan TD, Pham VH, Shin EW, Pham HD, Kim S, Chung JS, Kim EJ, Hur SH., The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. Chemical Engineering Journal 170 (2011) 226-232.
16. Shah S. A. S., Park R., Zhang K., Park J. H., Yoo P. J., Green Synthesis of Biphasic TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Highly Enhanced Photocatalytic Activity. ACS Applied Materials and Interfaces 4 (2012) 3893-3901.
17. Araña J., Doña-Rodríguez J. M., González-Díaz O., Tello Rendón E., Herrera Melián J. A., Colón G., Navío J. A., Pérez Peña J., Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 215(1-2) (2004) 153-160.
18. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. Journal of Physical Chemistry B. 107 (2003) 543-546.
19. Li Y., Hwang D.S., Lee N.H., Kim S.J., Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. Chemical Physics Letters 404 (2005) 25-29.
20. Rahimi N., Pax R.A., Gray E.M., Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. Progress in Solid State Chemistry (2016) 1-20.
21. Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K., Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 161 (2000) 205-212.

22. Zielińska-Jurek A., Wei Z., Wysocka I., Szweda P., Kowalska E., The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science* 353 (2015) 317-325.
23. Kanakaraju D., Diwvya anak Kutiang F., Lim Y. C., Goh P. S., Recent progress of Ag/TiO₂ photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization. *Applied Materials Today* 27 (2022).
24. Ayati A., Ahmadpour A., Bamoharram F. F., Tanhaei B., Mänttari M., Sillanpää M., A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere* 107 (2014) 163-174.
25. Mioduska J., Zielińska-Jurek A., Janczarek M., Hupka J., The Effect of Calcination Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of WO₃/TiO₂ Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* (2016).
26. Fernández J. A., Suan A., Ramírez J. C., Robles J., Salcedo J. C., Pedroza A. M., Daza C. E., Treatment of real wastewater with TiO₂ - films sensitized by a natural-dye obtained from *Picramnia sellowii*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 2848-2856.
27. Fan Y., Ma C., Li W., Yin Y., Synthesis and properties of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ nanocomposites by hydrothermal synthetic method; *Materials Science in Semiconductor Processing* 15 (2012) 582-585.
28. Zielinska-Jurek A., Bielan Z., Dudziak S., Malinowska I., Sobczak Z., Klimczuk T., Nowaczyk G., Hupka J., Design and Application of Magnetic Photocatalysts for Water Treatment . The Effect of Particle Charge on Surface Functionality. *Catalysts* 7 (2017) 2013–2017.
29. Xue X., Fu J., Zhu W., Guo X., Separation of ultrafine TiO₂ from aqueous suspension and its reuse using cross-flow ultrafiltration (CFU). *Desalination* 225 (2008) 29–40.
30. Sugimoto M., The Past, Present, and Future of Ferrites. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 269–280.
31. Murugesan C., Okrasa L., Chandrasekaran G., Structural, AC conductivity, impedance and dielectric study of nanocrystalline MFe₂O₄ (M = Mg, Co or Cu) spinel ferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 13165-78.
32. Runowski M., "Nanotechnologia – nanomateriały, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń / powłoka," *Chemicz* 68 (2014) 766–770.
33. Nghiem N. D., Morgan B., Donner E., Short M. D., The COVID-19 pandemic: Considerations for the waste and wastewater services sector. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 1 (2020).
34. Kamal H. B., Antonious M. S., Mekewi M. A., Badawi A. M., Gabr A. M., Baghdady K., Nano ZnO / amine composites antimicrobial additives to acrylic paints. *Egyptian Journal of Petroleum* 24(4) (2015) 397-404.
35. Talebian N., Matin Amininezhad S., Doudi M., Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 120 (2013) 66-73.
36. Mathew D. S., Juang R. S., An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51–65.
37. Valenzuela R., Novel Applications of Ferrites, *Physics Research International* 2012 (2012) 1-9.
38. Kumbhar V. S., Jagadale A. D., Shinde N. M., Lokhande C. D., Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nano-flakes for supercapacitor application, *Applied Surface Science* 259 (2012) 39–43.
39. Sivakumar N., Narayanasamy A., Jeyadevan B., Joseyphus R. J., Dielectric relaxation behaviour of nanostructured Mn – Zn ferrite, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 1–6.
40. Rondinone A. J., Liu C., Zhang Z. J., Determination of magnetic anisotropy distribution and anisotropy constant of manganese spinel ferrite nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 7967–7971.

41. Néel L., Antiferromagnetism and ferrimagnetism, *Proceedings of the Physical Society Section A* 65 (1952) 869–885.
42. Mandal S., Natarajan S., Tamilselvi A., Mayadevi S., Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: A magnetically recyclable catalyst for water/wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(3) (2016) 2706-2712.
43. Garcia-Cruz A., Rincon-Enriquez G., Ilyina A., Guizar-Gonzalez C., Mtz-Enriquez Al., Diaz-Jimenez L., Quinones-Aguilar E.E., Enriquez-Vara J., Ramos-Gonzalez R., Aguilar-Gonzalez CN., Bactericidal In-Vitro Effect of Zinc Ferrite Nanoparticles and the Orange Wax Extracts on Three Phytopathogen Microorganisms, *IEEE Trans Nanobioscience* 18(4) (2018) 528-534.
44. Maalam K. El., Lahcen F., Mahhouti Z., Mounkachi O., Ait Ali M., Hamedoun M., Benyoussef A., The effects of synthesis conditions on the magnetic properties of zinc ferrite spinel nanoparticles. *Journal of Physics Conference Series* 758 (2016).
45. Makovec D., Kodre A., Arčon I., Drofenik M., The structure of compositionally constrained zinc-ferrite spinel nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 13(2011) 1781–1790.
46. Gadade D., Pekamwar S., Lahoti S.R., Patil S. D., Sarode M. C., Cocrystallization of Etodolac: Prediction of Cocrystallization, Synthesis, Solid State Characterization And In Vitro Drug Release. *Marmara Pharmaceutical Journal* 21 (2017) 78-88
47. Brocks D. R., Jamali F., Etodolac Clinical Pharmacokinetics, *Clinical Pharmacokinetics* 26 (1994) 259-274.
48. Hoshina K., Horiyama S., Matsunaga H., Haginaka J., Simultaneous determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry using molecularly imprinted polymers as a pretreatment column. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 55 (2011) 916–922
49. Temussi F., Cermola F., DellaGreca M., Lesce M. R., Passananti P., Previtiera L., Zarrelli A., Determination of photostability and photodegradation products of indomethacin in aqueous media. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 56 (2011) 678–683
50. Saxena D., Damale S., Datar A., Investigation of forced degradation products of etodolac by LC and LC-MS/MS. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 8 (2016) 127-135
51. Guzela E. Y., Cevika F., Daglioglu N., Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal 25 (2019) 1980-1995
52. Watanabe H., Tamura I., Abe R., Takanobu H., Nakamura A., Suzuki T., Hirose A., Nishimura T., Tatarazako N., The Toxic Effects of Antibiotics on Freshwater and Marine Photosynthetic Microorganisms: State of the Art. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (2016) 996–1006
53. Howard P. H., Muir D. C. G., Identifying New Persistent and Bioaccumulative Organics Among Chemicals in Commerce. *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 6938-6946
54. Lee HB, Sarafin K, Peart TE, Svoboda ML., Acidic Pharmaceuticals in Sewage-Methodology, Stability Test, Occurrence, and Removal from Ontario Samples. *Water Quality Research Journal of Canada* 38(4) (2003) 667-682.
55. Stumpf M., Ternes T., Haberer K., Baumann W., Isolierung von Ibuprofen-Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 91 (1998) 291–303.
56. Nebot C, Gibb SW, Boyed KG., Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 598(1) (2007) 87-94.
57. Ternes T. A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32(11) (1998) 3245-3260.
58. Öllers S., Singer H. P., Fässler P., Müller S. R., Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *Journal of Chromatogr. A* 911 (2001) 225-234.

59. Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50 (2003) 1319-1330.
60. Contard-Jara V., Lorenz C., Pflugmacher S., Nützmann G., Kloas W., Wiegand C., Exposure to human pharmaceuticals Carbamazepine, Ibuprofen and Bezafibrate causes molecular effects in *Dreissena polymorpha*. *Aquatic Toxicology* 105 (2011) 428–437

Research Article

Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles: The Effect of Ionic Strength, Concentration, and Precursor Type on Morphology and Magnetic Properties

Izabela Malinowska,¹ Zuzanna Ryżyńska,² Eryka Mrotek,¹ Tomasz Klimczuk,² and Anna Zielińska-Jurek ¹

¹Department of Process Engineering and Chemical Technology, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

²Department of Solid State Physics, Faculty of Applied Physics and Mathematics, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

Correspondence should be addressed to Anna Zielińska-Jurek; annjurek@pg.edu.pl

Received 9 December 2019; Accepted 7 April 2020; Published 5 May 2020

Academic Editor: Leander Tapfer

Copyright © 2020 Izabela Malinowska et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The present study highlights the effect of metal precursor types (SO_4^{2-} , Cl^- , and NO_3^-), their concentration, and the influence of ionic strength of reaction environment on the morphology, surface, and magnetic properties of CoFe_2O_4 particles. The magnetic nanoparticles were obtained by chemical coprecipitation in alkaline medium at increasing metal concentration in the range of $0.0425 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ to $0.17 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and calcination temperature from 400°C to 800°C . It was found that the chemistry of precursors can be directly correlated with magnetic properties. The CoFe_2O_4 particles from metal sulphate precursors showed the highest saturation magnetization and the lowest coercivity. The adjustment of ionic strength in the range of 1.25–5 M was achieved by adding an appropriate quantity of metal sulphates into aqueous solutions at a constant pH or by adding an appropriate quantity of NaClO_5 under similar conditions. The average hydrodynamic size of CoFe_2O_4 increased from 46 nm to 54 nm with increasing metal concentration and ionic strength. An explanation of magnetic properties, caused by ionic strength and metal concentration, is given based mainly on the reduction in repulsive forces at the particle interface and compensation of the double electric layer in the presence of anions. The observed coercivity was lower for the particles obtained in solutions with the highest ionic strength, whereas the concentration of metals and calcination temperature affected the saturation magnetization and morphology of the obtained cobalt ferrite particles.

1. Introduction

Spinel ferrites are interesting dielectric materials due to their magnetic properties and high chemical and thermal stability. In recent years cobalt ferrite nanomaterials have gained considerable attention due to their unique electric, catalytic, magnetic, optical, and medical properties [1, 2], which determine their potential applications in catalysis, gas sensors, information storage systems, medical diagnostics, and therapy [3–7]. Currently, research is also focused on the use of cobalt ferrites for the separation of magnetic photocatalysts after water treatment processes [8] and separation of bacteria [7]. The advantage of CoFe_2O_4 nanoparticles is one order

larger of crystalline anisotropy compared to magnetite with the same saturation magnetization. Therefore, the magnetic moment of cobalt ferrite relaxes much slower than of magnetite or maghemite with similar particle size [9, 10].

Nanoparticles of CoFe_2O_4 were prepared by a great number of methods: sol-gel [11, 12], hydrothermal [13], microemulsion [14], aqueous precipitation [15], polyol [16], and combustion [17]. The characterization of the physicochemical properties was mainly focused on the correlation between particle size and magnetic properties. However, no systematic study on the effect of cobalt and iron ion precursor types, the concentration of metal ions in the reaction environment, and the ionic strength on the magnetic properties of cobalt



ferrite nanoparticles has been reported. The understanding of such relationships is an important requirement to attain the capability of tailoring the properties of the cobalt ferrite-based magnetic materials.

In this regard, the present study focuses on the magnetic properties of cobalt ferrite obtained in the hydrothermal process at calcination temperatures in the range of 400–800°C using varying salt type precursors. For the first time, the effect of metal precursors (sulphates, chlorides, and nitrates) and their concentration used for the synthesis of cobalt ferrite NPs, the influence of ionic strength of reaction environment, and the calcination temperature on size, structural, and magnetic properties of CoFe_2O_4 particles were studied.

2. Experimental

2.1. Preparation of CoFe_2O_4 Particles. All the reagents used in the experiments were of analytical grade and used without further purification. Cobalt(II) nitrate hexahydrate, iron(III) nitrate nonahydrate, iron(III) chloride hexahydrate, cobalt(II) chloride hexahydrate, iron(III) sulphate heptahydrate, cobalt(II) sulphate heptahydrate, and sodium hydroxide were purchased from Aldrich, Germany. Cobalt ferrite particles were obtained using a precipitation method combined with hydrothermal reaction at a constant pH of 12. In this regard, 20 cm³ of cobalt salt solution and 40 cm³ of iron salt solution were mixed in a stoichiometric 2:1 (Fe:Co) molar ratio under stirring (250 rpm) for 30 minutes. Then, 110 cm³ of 5 M NaOH was prepared and dropwise added at room temperature into obtained brown metal salt solution during mixing, while the pH was constantly monitored. The reactants were stirred for 30 minutes using a magnetic stirrer (250 rpm) until the pH was 12. Then, the resulting colloid was transferred into a 200 cm³ Teflon lined stainless steel autoclave. The hydrothermal reaction was performed at 200°C for 5 h, and the obtained suspension was washed with water several times and separated by magnetic decantation. Finally, the obtained CoFe_2O_4 particles were dried at 120°C to dry mass and calcined at 400–800°C for 2 h. The adjustment of ionic strength in the range of 1.25–5 M was achieved by adding the appropriate quantity of metal sulphates into aqueous solutions with a constant Fe:Co molar ratio of 2:1 or by adding the appropriate quantity of NaClO_5 under similar conditions.

2.2. Characterization of CoFe_2O_4 Particles. Magnetic measurements (magnetization, remanence, and coercivity) were performed using Physical Property Measurement System (PPMS) (Quantum Design, San Diego, CA, USA) at the temperature of 293 K and in the range of 0–3 T.

XRD analysis was performed to characterize the crystallinity of the as-obtained cobalt ferrite nanoparticles. In this regard, a Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffraction system equipped with a sealed tube X-ray generator was used. Data acquisition conditions were as follows: 2θ range 5–80°, scan speed 1°·min⁻¹, and scan step 0.01°. The crystallite size of the ferrite particles in the direction vertical to the corresponding lattice plane was determined using Scherrer's equation based on the corrected full width at half maximum

(FWHM) of the XRD peak and angle of diffraction. The subtraction of the FWHM of the standard was employed as a correction method. The crystalline and amorphous phase content was analyzed using an internal standard (NiO, Aldrich, Germany).

To evaluate the light absorption properties of the obtained CoFe_2O_4 particles, the diffuse reflectance (DR) spectra were recorded using a Jasco V-670 spectrophotometer equipped with a PIN-757 integrating sphere. BaSO_4 was used as a reference. The band gap energies were calculated from the corresponding Kubelka–Munk function, $F(R)$, which is proportional to the absorption of radiation, by plotting $F(R)^{0.5}E_{\text{ph}}^{0.5}$ against E_{ph} , where E_{ph} is the photon energy.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded at liquid nitrogen temperature (77 K) using the Micromeritics Gemini V (model 2365) instrument, and the specific surface areas were determined using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Surface charges (zeta potential) and particles size were measured using a Nano-ZS Zetasizer dynamic light scattering detector (Malvern Instruments, UK) equipped with a 4.0 mW internal laser. Infrared (IR) reflection spectra of cobalt ferrites were measured within a 500–5000 cm⁻¹ range by employing a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer Nicolet 8700 (Thermo) equipped with a single reflection diamond crystal.

3. Results and Discussion

3.1. The Effect of Metal Precursor Types. While the effect of surfactants and reaction conditions has been widely investigated, there is no information on the effect of metal precursor types and their concentration on the formation of CoFe_2O_4 nanoparticles. Therefore, in this study, the effect of metal precursors (sulphates, chlorides, and nitrates) used for the synthesis of cobalt ferrite NPs was investigated.

The BET surface area for samples S1, S2, and S3 varied from 31 m²·g⁻¹ to 50 m²·g⁻¹. The sample from metal nitrate precursors (S2) revealed the smallest surface area, while sample S3 from chloride metal precursors showed the highest BET surface area (see Table 1). The calculated BET equivalent primary particle diameter for the samples S1, S2, and S3, which differ in precursor types (S1-sulphates, S2-nitrates, and S3-chlorides) was 25 nm, 37 nm, and 23 nm, respectively. The phase and structural analyses were performed by employing X-ray diffraction (XRD) measurements and are presented in Figure 1.

The presence of (220), (311), (400), (422), (511), and (440) in XRD patterns is in accordance with inverse cubic spinel structure with space group $fd-3m$, which is in agreement with JCPDS standard card no. 01-077-0426. In CoFe_2O_4 , the divalent cation of Co^{2+} occupied the octahedral position, while the Fe^{3+} ions are located at the tetrahedral and octahedral sites. The lattice parameter obtained from Rietveld analysis was found to be 8.39 Å. The samples S1-S3 obtained without heat treatment contained 80% (S1), 90% (S2), and 85% (S3) amorphous phase content; hence, the highest crystallinity of 20% was observed for cobalt ferrite obtained from sulphates (sample S1). Previously, Zhao et al.



TABLE 1: The effect of precursor types on physicochemical and magnetic properties of CoFe_2O_4 .

Sample labeling	Precursors	M_s (emu·g ⁻¹)	H_c (T)	M_r (emu·g ⁻¹)	A_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_p (cm ³ /g)	D_{XRD} (nm)	D_{BET} (nm)	D_{DLS} (nm)	E_g
S1	Sulphates	60	0.007	9.0	45	0.024	15	25	40	1.80
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$									
S2	Nitrates	50	0.027	11.6	31	0.015	20	37	47	1.72
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$									
S3	Chlorides	50	0.028	9.8	50	0.025	14	23	37	1.80
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$									

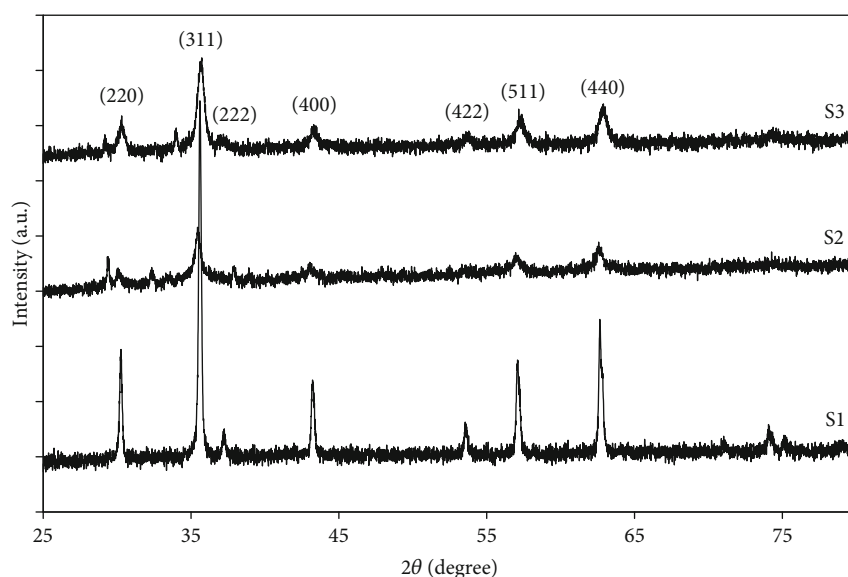


FIGURE 1: X-ray diffraction patterns of the as-prepared cobalt ferrite particles. The effect of precursor types: S1-sulphates, S2-nitrates, and S3-chlorides.

found that low-crystalline mesoporous cobalt ferrite particles possess improved electrochemical properties [18]. The average size of crystallites calculated from XRD by employing the Debye–Scherrer formula for S1, S2, and S3 samples was about 15 nm, 20 nm, and 14 nm, respectively. Based on dynamic light scattering (DLS) analysis, hydrodynamic particle size was determined. It was found that larger particles were produced using nitrates as metal precursors than from sulphates and chlorides, as shown in Table 1.

The observed difference in particle size between samples S1, S2, and S3 may derive from the structural properties and lattice strain as a result of the clustering of the nanoparticles. The particle sizes determined from DLS analysis are larger than calculated based on XRD measurements and the equivalent diameter calculated from the BET surface area. It can be explained that based on DLS analyses, hydrodynamic size of particles and their surrounding diffuse layer is determined, whereas XRD calculation gives the crystallite size of CoFe_2O_4 [19]. However, the particle may contain one or more grains. Therefore, the particle size is expected in between crystallite size and hydrodynamic diameter. That

was confirmed by SEM microscopy analysis (see Figure 2). The average particle size calculated from the statistical average size distribution of 100 CoFe_2O_4 NPs was about 32 nm, 37 nm, and 29 nm for S1, S2, and S3, respectively. The particle size from the microscopy analyses corresponded well with the BET equivalent diameter calculated according to the $d = 6/(A_{\text{BET}} \cdot \rho)$ equation.

The zeta potential values of cobalt ferrite suspensions are shown in Figure 3. As presented, their magnitudes strongly depended on the pH of the aqueous phase. At low pH values, H^+ ions are adsorbed on the particle surface, and therefore, it is positively charged, while at pH values above the isoelectric point (IEP), a surface is negatively charged as a consequence of OH^- ion adsorption on the particle surface. Under acidic conditions, the highest electrostatic stability was observed for sample S3 with a zeta potential value of +42.6 mV at pH = 4. On the other hand, in alkaline conditions, the highest value of zeta potential was -50.9 mV, -48.0 mV, and -47.0 mV observed at pH = 12 for S1, S2, and S3, respectively. That means all obtained cobalt ferrite particles are stable at pH above 9, and only

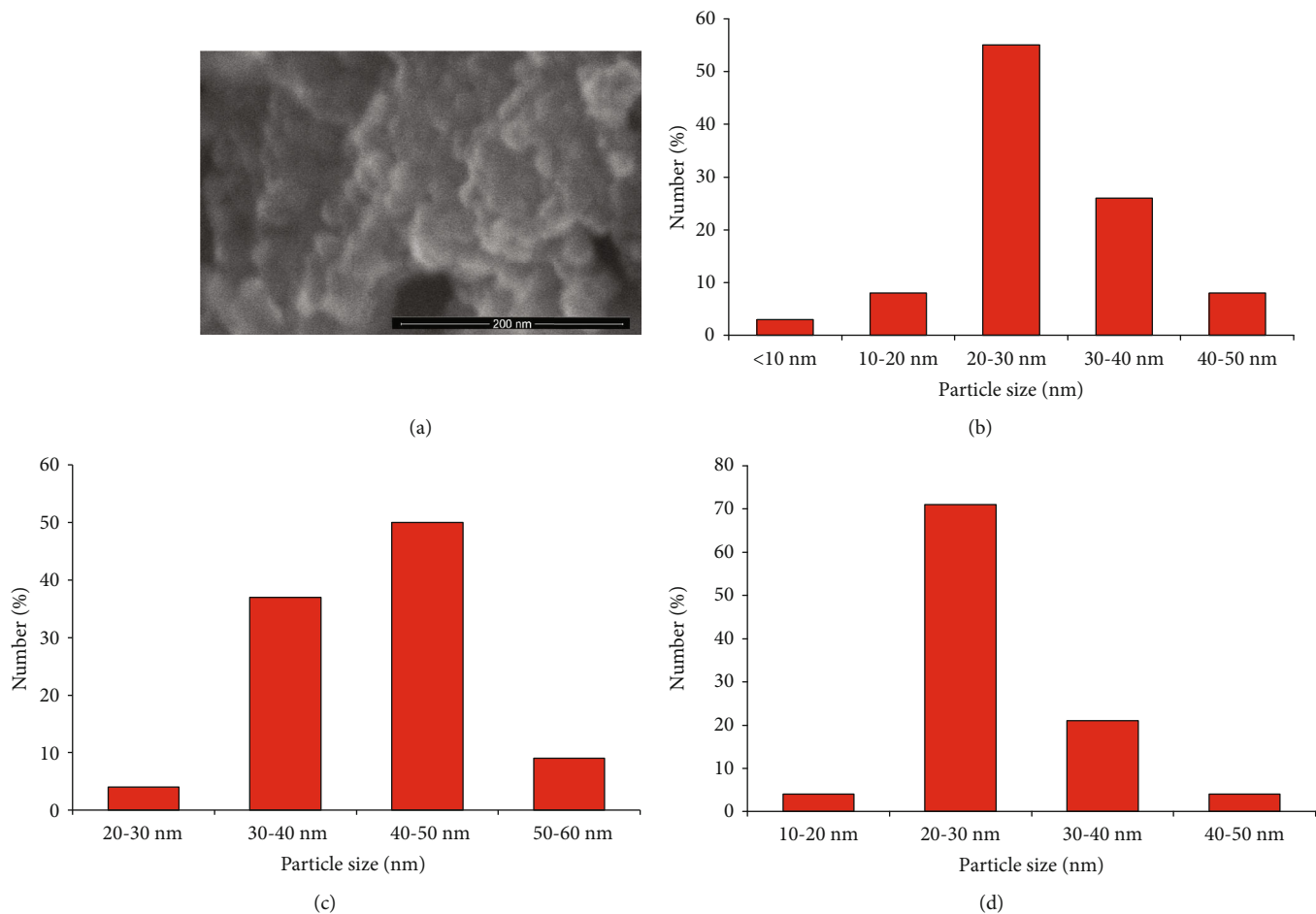


FIGURE 2: SEM image of CoFe₂O₄ particles (a) and size distribution for samples S1, S2, and S3 synthesized using metal precursors: sulphates (b), nitrates (c), and chlorides (d).

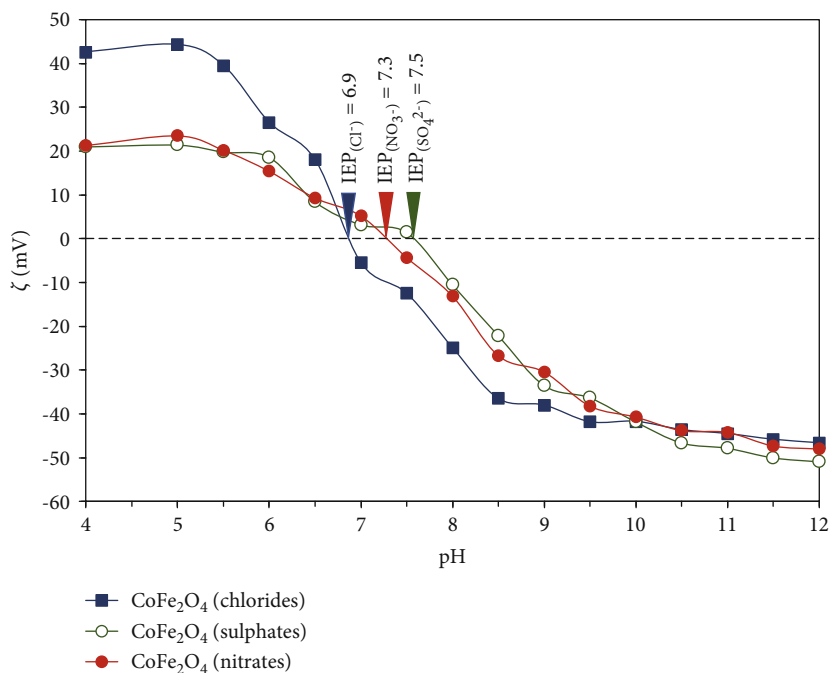


FIGURE 3: Electrophoretic mobility of CoFe₂O₄ suspensions (0.1 g dm⁻³) vs. pH ($I = 1 \cdot 10^{-2}$).

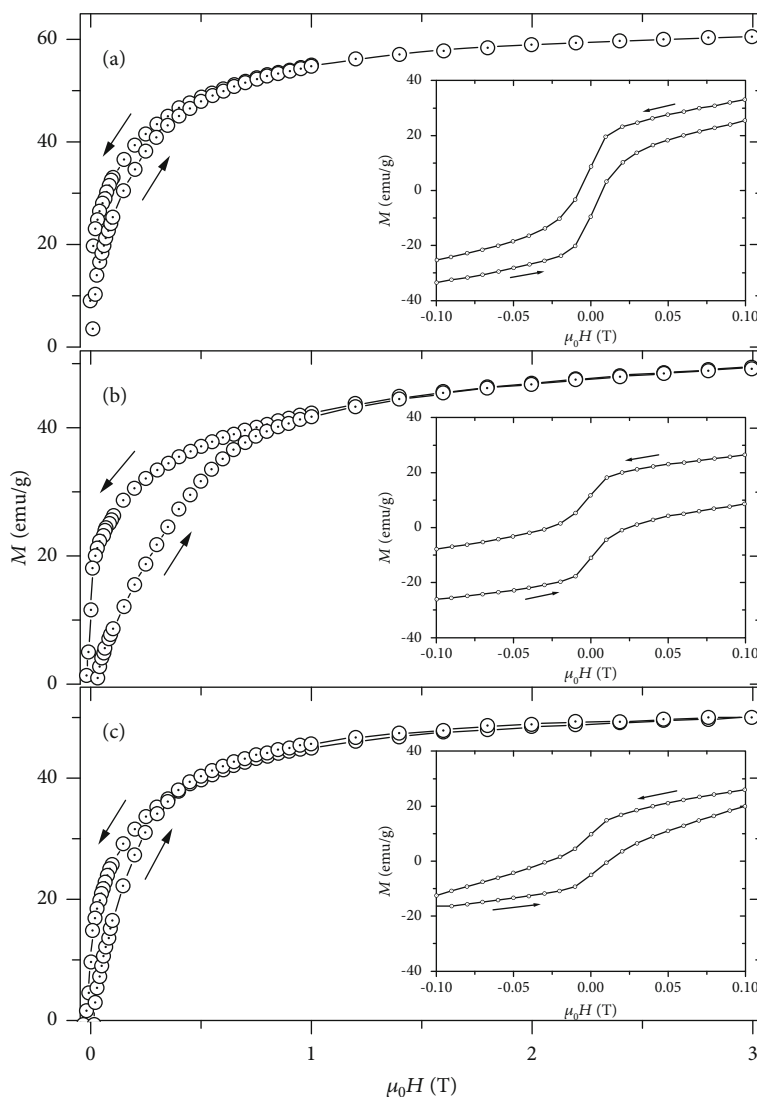


FIGURE 4: Hysteresis loops of nanoparticles of CoFe_2O_4 synthesized using metal precursors: (a) sulphates, (b) nitrates, and (c) chlorides.

the one obtained from chlorides can be stable under acidic conditions ($\text{pH} < 6.5$). However, in order to enhance the separation capability of colloidal particles from the aqueous phase, the process should proceed near the isoelectric point (IEP). Minor differences in values of the isoelectric point were observed among the samples. For CoFe_2O_4 from sulphates, IEP occurred at $\text{pH} = 7.5$, while for CoFe_2O_4 obtained from chloride precursors, it was found at $\text{pH} = 6.9$.

The Tauc transformation of DR/UV-Vis spectra allows determining the optical band gap energies of CoFe_2O_4 nanoparticles. The particles from metal nitrate precursors exhibited lower $E_g = 1.72$ eV than cobalt ferrite particles ($E_g = 1.8$ eV) synthesized from sulphate or chloride metal precursors (see Table 1).

All three samples exhibited room temperature ferrimagnetism with different saturation, remanent, and coercive values. The hysteresis loops obtained from VSM measurements for CoFe_2O_4 particles are presented in Figure 4. All the hysteresis loops are typical for soft magnetic materials,

and an “S” shape of the curves together with low coercivity ($H_c = 0.007$ T for S1 and 0.028 T for S2 and S3) indicates the presence of small magnetic particles. The saturation magnetization (M_s) and coercivity (H_c) values of the ferrite particles are listed in Table 1.

The chemistry of precursors was directly correlated with magnetic properties. The CoFe_2O_4 particles from metal sulphate precursors showed the highest saturation magnetization (M_s) of 60 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, the lowest remanent magnetization (M_r) of 9 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, and the coercivity (H_c) at 0.007 T. In view of this, the metal sulphate precursors were used for further studies of the effect of preparation parameters, e.g., concentration of metals, ionic strength of a solution, and calcination temperature on physicochemical properties of CoFe_2O_4 particles.

3.2. The Effect of Concentration, Ionic Strength, and Calcination Temperature. Sample labeling and physicochemical characteristic of cobalt ferrite particles differing in metal



concentration, ionic strength, and calcination temperatures are summarized in Table 2. The XRD diffraction patterns of the cobalt ferrite samples that correspond to crystallographic planes of (220), (311), (222), (400), (422), (511), and (440) are shown in Figures 5(a)–5(d). All the diffractograms are indexed regarding the standard JCPDS no. 01-077-0426 to the characteristic reflections of the cubic spinel phase. The relative intensity observed for the most prominent plane (311) increased as the ionic strength of the solution used for the preparation of cobalt ferrite particles decreased (Figure 5(b)) or as the annealing temperature increased up to 800°C (Figure 5(c)). The crystallinity of the cobalt ferrite particles calcined at 400°C increased to 35% compared to the sample without annealing. Further increase in calcination temperature resulted in a decrease in the amorphous phase content from 65% to 47%, as shown in Table 2. Under identical annealing conditions, the crystallite size slightly increased with increasing ionic strength and metal concentration. The smallest crystallite size was observed for sample S4 with $I = 1.25$ M annealed at 400°C, as shown in Table 2 and Figure 5(b). For sample S6 obtained at ionic strength $I = 5$ M, the larger crystallite size was observed than for sample S4 with $I = 1.25$ M. The determined crystallite size is consistent with the particle size measured by DLS. The average hydrodynamic size of CoFe_2O_4 increased with increasing metal concentration and ionic strength from 46 nm for sample S4 to 50 nm for sample S6. It probably results from simultaneous nucleation of new particles at lower concentration and ionic strength, preventing further crystal growth. The higher ionic strength of the solution causes a reduction of zeta potential at a constant pH, resulting in lower electrostatic stability and an increase of the hydrodynamic diameter of the particles. At the highest values of ionic strength and concentration, further crystallite growth was observed, while the hydrodynamic diameter of ferrite particles decreased, as a result of compensation of the double electric layer. At constant metal concentration and ionic strength, the particle size increased with increasing calcination temperature. The growth of CoFe_2O_4 particles with an increase in calcination temperature was confirmed by the crystallite size obtained by the Scherrer formula (Table 2).

For samples annealed at 400°C, an additional peak at 2θ 31.7° appeared due to the presence of a trace amount of α - Fe_2O_3 phase. The impurity phase formation is not consistent with substituent concentration. Therefore, it can be mainly attributed to the synthesis or postsynthesis conditions of the samples. The presence of α - Fe_2O_3 was previously reported in the literature for samples obtained by the chemical coprecipitation method [20]. Moreover, the trace presence of hematite was not observed for samples calcined at 800°C. The lattice parameter was calculated for the (311) plane of the samples and was estimated as 8.37 Å for the samples S4–S9 calcined at 400°C and 600°C. The calculated lattice constant is comparable to the reported values [21, 22]. The distribution of cations in the tetrahedral and octahedral sites depends on the thermal treatment and the synthesis conditions. A further decrease of the lattice constant to 8.35 Å was observed for the samples S10–S12, which may suggest

that Fe^{3+} ions in tetrahedral sites move to octahedral sites while Co^{2+} ions at octahedral sites move to tetrahedral sites during cation migration upon annealing at 800°C [23, 24].

The influence of the synthesis parameters, e.g., calcination temperature, metal concentration, and ionic strength on the specific surface area and the pore volume of the obtained nanocrystallites, was also investigated. It can be noticed that the calcination temperature and the concentration of the metals during synthesis affected the BET specific surface area of the spinel ferrites. The surface area increased with a decrease in metal concentration and calcination temperature. The highest BET surface area of $23 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ revealed that sample S4 calcined at 400°C, which also exhibited the largest pore volume of $0.012 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and the smallest crystallite size of 15 nm.

Diffuse reflectance spectra for CoFe_2O_4 particles were transformed into the Kubelka-Munk function and are presented in Figure 6. All samples absorb in the range from 300 nm to 1000 nm. At constant annealing temperature, an increase in metal concentration and ionic strength resulted in the preparation of particles with a more substantial absorbance within the UV-Vis range. The optical band gap value estimated from Tauc plots was found to slightly decrease from 1.80 eV for sample S4 obtained at 400°C with $I = 1.25$ M to 1.60 eV for sample S12 with higher metal concentration and calcined at 800°C, as presented in Table 2.

The Fourier transform infrared (FTIR) spectra for the obtained samples showed the characteristic features of spinel ferrite particles (see Figure 7). The absorption band observed in the range from 542 cm^{-1} to 551 cm^{-1} is assigned to the stretching vibrations of the tetrahedral metal-oxygen bond [23]. The peak at 875 cm^{-1} corresponds to the deformations of Fe-OH groups and is manifested for all the obtained samples. The sharp peak at 1124 cm^{-1} , which appeared for all cobalt ferrite particles calcined at 400–800°C and synthesized from metal sulphate precursors, corresponds to the symmetric stretching mode of sulphate anion (1130 – 1080 cm^{-1}) chemisorbed by the metal's surface during the preparation procedure [25].

The absorption peak at 1435 cm^{-1} corresponds to bending vibrations of the O-H bond. The appearance of bands around 2100 – 2370 cm^{-1} is due to the atmospheric CO_2 , which is adsorbed on the surface of NPs during the FTIR measurements [25]. The broad branch at 3450 – 3200 cm^{-1} corresponds to the O-H stretching vibrations ascribed to water [26].

Figure 8 shows the hysteresis loops obtained from VSM measurements for the prepared CoFe_2O_4 particles differing in ionic strength, concentration of metals, and calcination temperature during the ferrite synthesis. The saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r), and coercivity (H_c) of cobalt ferrite nanoparticles calcined at 400°C, 600°C, and 800°C are presented in Table 2. The observed magnetic properties depend on pretreatment conditions. With an increase of calcination temperature to 800°C, the saturation magnetization for the samples with $I = 1.25$ M decreased from $51 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ to $45 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (see samples S4, S7, and S10). For samples obtained in solutions with higher ionic strength $I = 2.5$ M and $I = 5$ M, the effect of calcination



TABLE 2: Characteristics of the cobalt ferrite particles differing in metal concentration, ionic strength, and calcination temperature.

Sample labeling	Ionic strength (M)	Concentration of cobalt precursor (mol·dm ⁻³)	Concentration of iron precursor (mol·dm ⁻³)	Calcination temperature (°C)	Amorphous phase (%)	M _s (emu·g ⁻¹)	H _c (T)	M _r (emu·g ⁻¹)	A _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _p (cm ³ /g)	D _{XRD} (nm)	D _{DLS} (nm)	E _g
S4	1.25	0.0425	0.0695	400	65	51	0.041	8.7	23	0.012	15	46	1.80
S5	2.5	0.085	0.1392	400	67	48	0.007	4.4	17	0.009	15	54	1.78
S6	5.0	0.17	0.2783	400	65	40	0.018	5.4	14	0.007	16	50	1.78
S7	1.25	0.0425	0.0695	600	53	50	0.021	7.9	15	0.008	16	44	1.75
S8	2.5	0.085	0.1392	600	56	51	0.024	8.7	11	0.006	15	47	1.75
S9	5.0	0.17	0.2783	600	53	40	0.009	4.6	8	0.004	17	47	1.75
S10	1.25	0.0425	0.0695	800	47	45	0.045	10.5	2	0.003	28	36	1.75
S11	2.5	0.085	0.1392	800	51	47	0.019	9.9	0.6	0.001	28	35	1.75
S12	5.0	0.17	0.2783	800	47	44	0.015	7.6	0.6	0.001	28	46	1.60
S13	5.0	0.0425	0.0695	400	n.m.	50	0.018	7.0	18	0.0089	15	55	1.78
S14	5.0	0.0425	0.0695	600	n.m.	51	0.008	6.7	15	0.0025	15	59	1.75
S15	5.0	0.0425	0.0695	800	n.m.	40	0.003	3.6	0.3	0.001	24	131	1.63

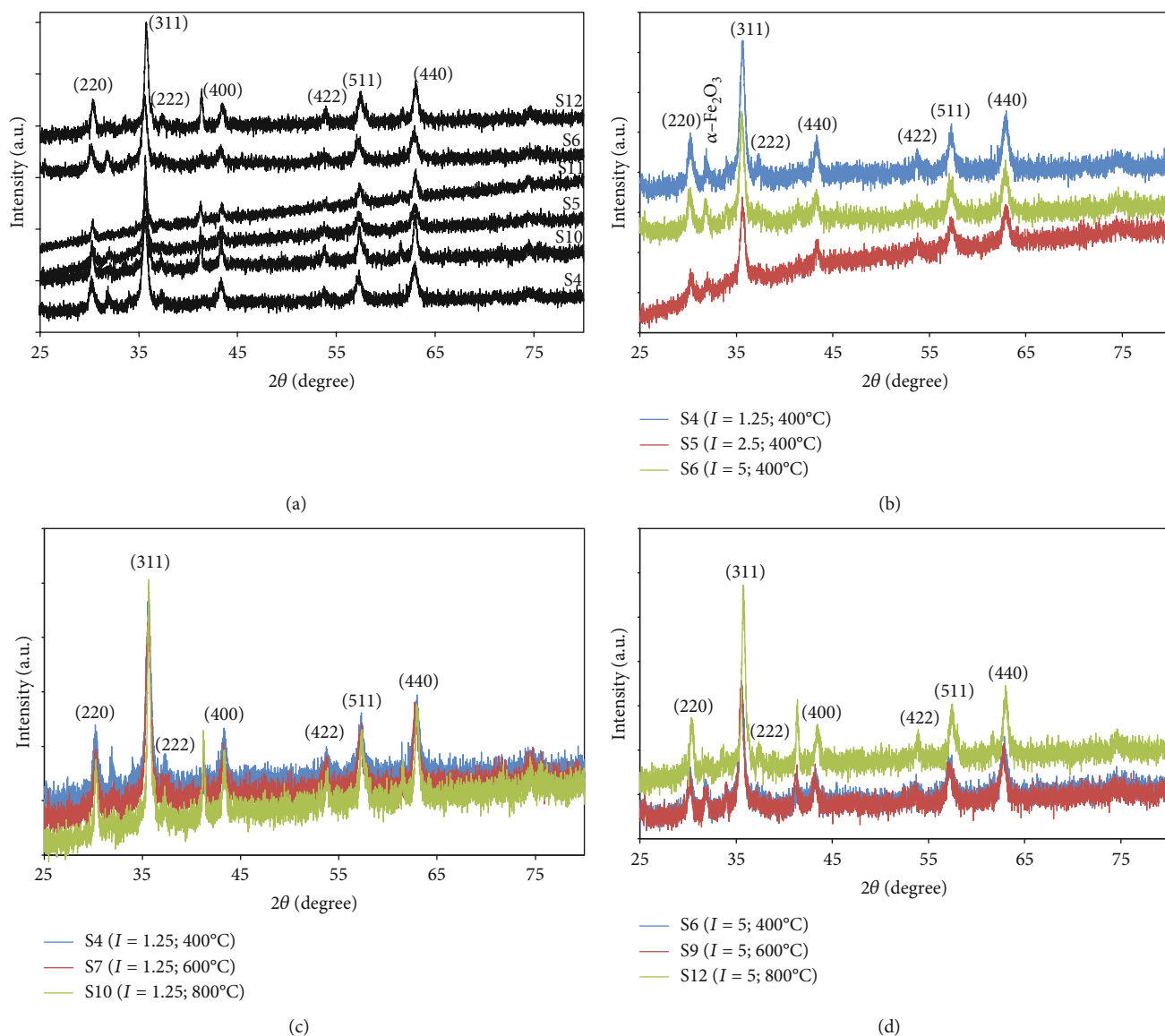


FIGURE 5: X-ray diffraction patterns of the as-prepared CoFe_2O_4 particles (a), calcined at 400°C with different ionic strength (b), with ionic strength $I = 1.25$ M and different annealing temperatures (c), and with ionic strength $I = 5$ M and different annealing temperatures (d).

temperature on saturation magnetization was not unambiguously confirmed despite the observed increase in crystallite size with increased annealing temperature. The ionic strength and concentration of metals in the solution during the synthesis of CoFe_2O_4 particles have a significant influence on M_s and coercivity values.

The highest saturation magnetization revealed samples S4, S7, and S8 with ionic strength $I = 1.25$ M and $I = 2.5$ M calcined at 400°C and 600°C , respectively. For samples calcined in 400°C and 600°C , an increase of ionic strength resulted in a 20% lower M_s value. The resulting values of M_s for 800°C are not significantly different between samples with different I . The coercivity and remanent magnetization also decreased for samples obtained in solutions with the highest ionic strength, as shown in Table 2. The values of H_c and M_r were significantly different between

samples calcined in the same temperature for all three series, in contrast to the values of M_s for $T_{\text{calc}} = 800^\circ\text{C}$. In the group of samples calcined in the same temperatures, H_c and M_r values were always correlated and were the lowest for the samples with the highest ionic strength and concentration of metal precursors.

To confirm the effect of concentration and ionic strength of metal salt solution, additional samples S13-S15 with different ionic strengths controlled by adding the appropriate quantity of NaClO_5 with the same concentration of metal precursor salts as for sample S4 were obtained. The ionic strength during precipitation of metals had a significant impact on coercivity, whereas the concentration of metals influenced saturation magnetization and morphology of the obtained cobalt ferrite particles. For samples S13-S14 calcined at 400°C and 600°C , high ionic strength of the solution

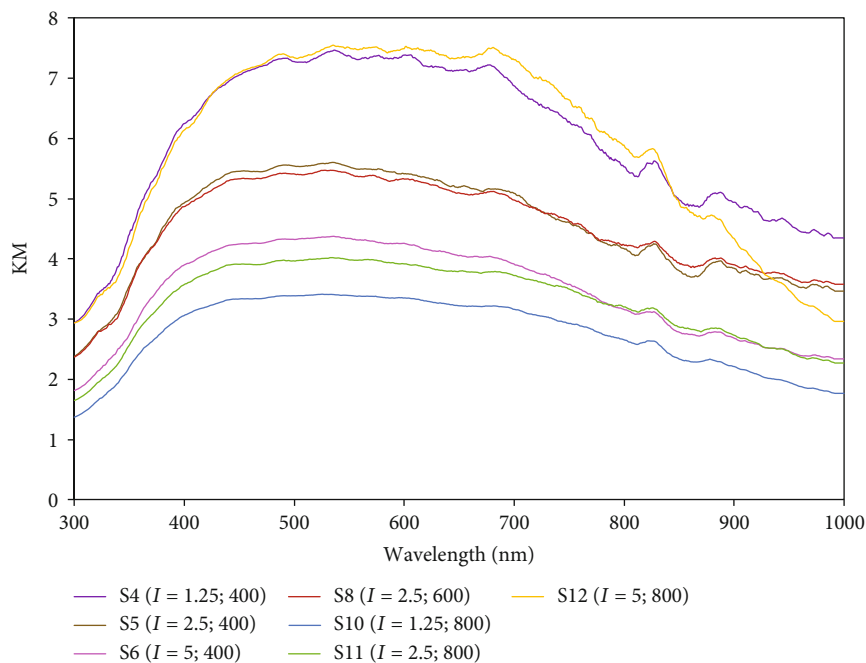


FIGURE 6: DR/UV-Vis spectra presented as the Kubelka-Munk function for CoFe_2O_4 particles calcined at 400–800°C with ionic strength $I = 1.25 \div 5.0 \text{ M}$.

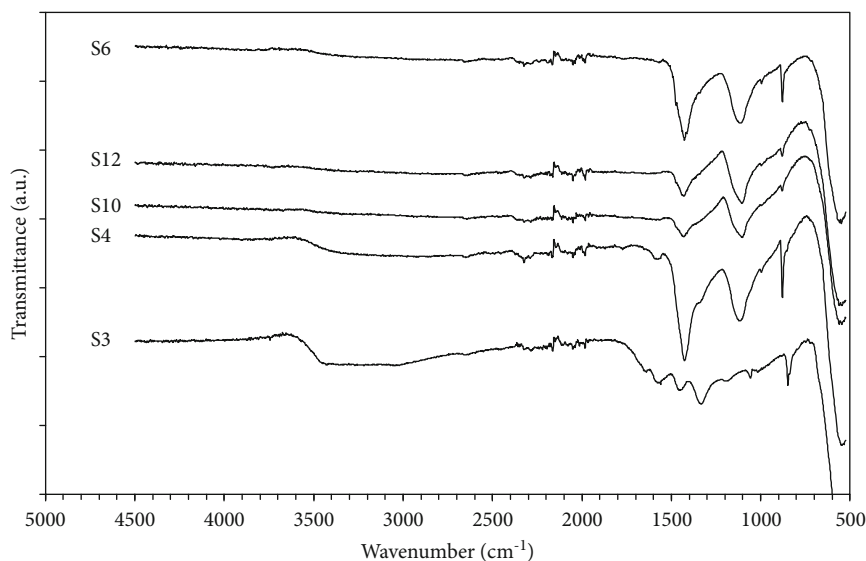
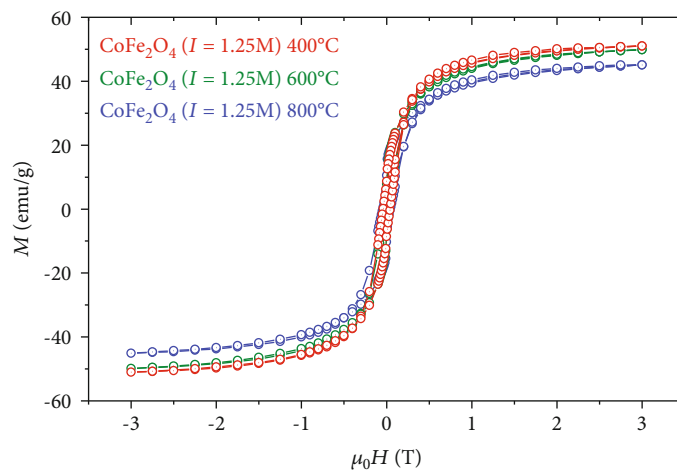


FIGURE 7: Fourier transform infrared (FTIR) spectra for the CoFe_2O_4 particles.

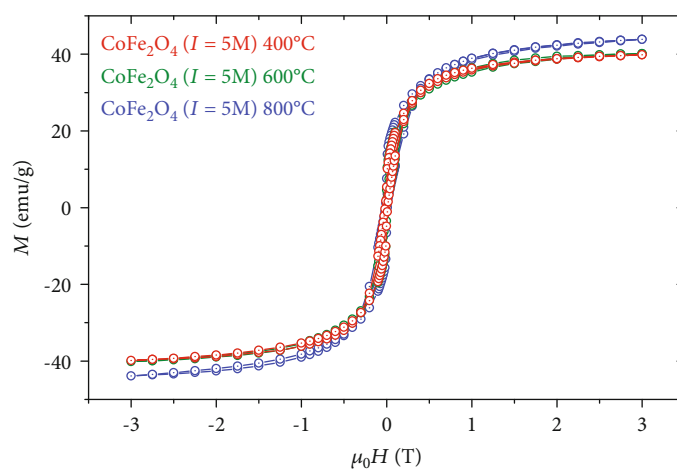
and lower concentration of metals limited the particle growth by Ostwald ripening. The average crystallite size and the average hydrodynamic size of CoFe_2O_4 particles were about 15 nm and 50 nm, respectively.

In this regard, changing the concentration of metals may be regarded as a simple method to optimize the morphology of cobalt ferrite particles. At the same ionic strength $I = 5 \text{ M}$, lower concentration of metal salts resulted in a higher BET surface area and smaller crystallite size of cobalt ferrites, as shown in Table 2 for samples S13 and S6 as well as S14 and S9. Moreover, the concentration of metals affected the satura-

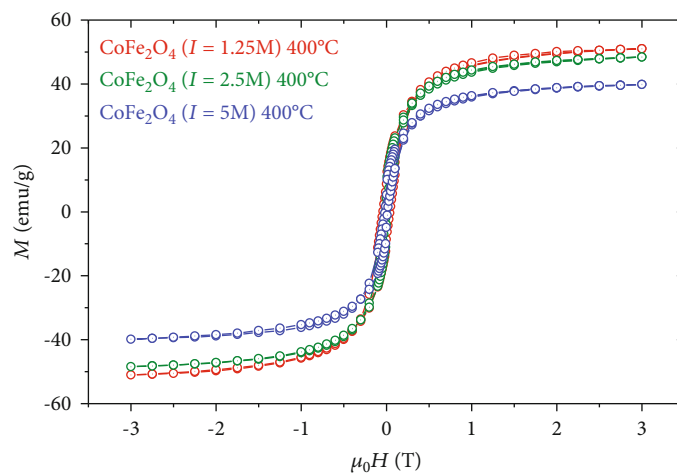
tion magnetization value, whereas the ionic strength determined the coercivity of obtained CoFe_2O_4 particles. At the same ionic strength and lower concentration, the M_s value was markedly higher for S13 and S14 compared to S6 and S9 samples. The coercivity and remanent magnetization increased for samples S4 and S7 with lower ionic strength $I = 1.25 \text{ M}$ compared to S13 and S14 samples with $I = 5 \text{ M}$. The highest annealing temperature of 800°C also greatly affected the morphology of CoFe_2O_4 particles and, as a result, changes in magnetic properties. Therefore, the resulting values of M_s and M_r are not significantly different between



(a)



(b)



(c)

FIGURE 8: Continued.

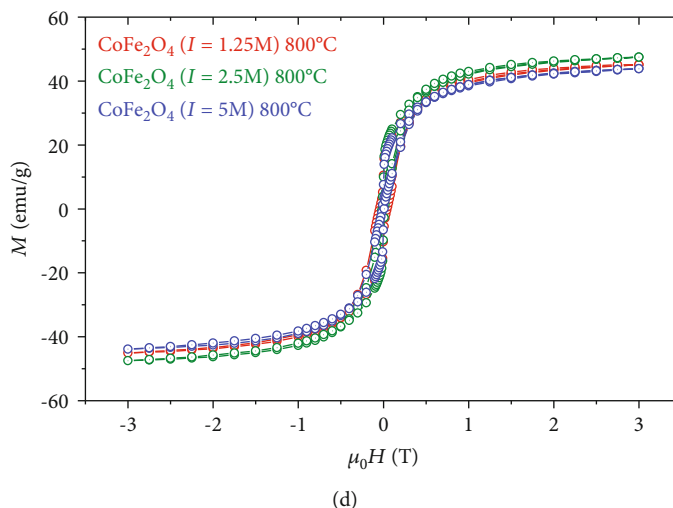


FIGURE 8: Magnetic hysteresis loops of CoFe_2O_4 calcined at $400\text{--}800^\circ\text{C}$ with ionic strength $I = 1.25\text{ M}$ (a), calcined at $400\text{--}800^\circ\text{C}$ with ionic strength $I = 5\text{ M}$ (b), calcined at 400°C with different ionic strength (c), and calcined at 800°C with different ionic strength $I = 1.25 \div 5\text{ M}$ (d).

the samples calcined in 800°C due to similar particle size, specific surface area, and lattice constant parameters. Meanwhile, the H_c value depended on the ionic strength of the precursor's solution.

4. Conclusions

The obtained results indicate a significant influence of a precursor type, its concentration, and ionic strength of the solution on the morphology and magnetic properties of cobalt ferrite particles prepared by the hydrothermal method. It was found that the chemistry of metal precursors is correlated with magnetic properties. The CoFe_2O_4 particles from metal sulphate precursors showed the highest saturation magnetization, the lowest remanent magnetization, and the lowest coercive values.

The ionic strength of the metal solution controls the coercivity, whereas the concentration of metals strongly affects the saturation magnetization and morphology of the obtained metal ferrite particles. At the same ionic strength $I = 5\text{ M}$, the lower concentration of metal salts resulted in a higher BET surface area and smaller crystallite size of cobalt ferrite particles. The concentration of metals and, as a result, the morphology of the cobalt ferrite NPs influenced the saturation magnetization, which was enhanced for the samples ($I = \text{const}$, $T = \text{const}$) obtained from diluted metal precursor solution. The ionic strength determined the coercivity of the CoFe_2O_4 particles, which increased for the samples with the lowest ionic strength $I = 1.25\text{ M}$. The highest annealing temperature of 800°C greatly affected the morphology of CoFe_2O_4 particles and, as a result, changes in magnetic properties. The increase of calcination temperature resulted in a larger particle size and decreased BET specific surface area of the spinel ferrites. Despite higher crystallinity of the CoFe_2O_4 particles annealed at 800°C , the saturation magnetization value decreased. Furthermore, it can be affected by the distribution of cations between the interstitial sites.

The particle size of cobalt ferrite can be adjusted and stabilized against ripening by control of ionic strength, annealing temperature, and concentration of metal salts in a precipitation medium. The CoFe_2O_4 sample obtained from diluted metal precursor solution with the lowest ionic strength and calcined in temperatures of $400\text{--}600^\circ\text{C}$ possessed a small particle size of 15 nm and higher specific surface area and revealed the highest magnetic properties (M_s and H_c values). In this regard, changing the metal concentration, ionic strength, and annealing temperature may be regarded as a simple method to optimize the morphology and, as a result, magnetic properties of the ferrite particles, which may otherwise be difficult.

Data Availability

All the results and data used to support the findings of this study are included within the article.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Authors' Contributions

The contributions of the authors involved in this study are as follows: conceptualization, Anna Zielińska-Jurek; synthesis, Izabela Malinowska; formal analysis, Izabela Malinowska, Zuzanna Sobczak, and Eryka Mrotek; funding acquisition, Anna Zielińska-Jurek; investigation, Izabela Malinowska; methodology, Anna Zielińska-Jurek and Tomasz Klimczuk; project administration, Anna Zielińska-Jurek; writing—original draft, Anna Zielińska-Jurek; and writing—review and editing, Anna Zielińska-Jurek and Tomasz Klimczuk.

Acknowledgments

This research was financially supported by the Polish National Science Centre (Grant No. NCN2016/23/D/ST5/01021).

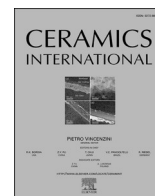
References

- [1] D. S. Mathew and R. S. Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, no. 1-3, pp. 51–65, 2007.
- [2] C. Murugesan, L. Okrasa, and G. Chandrasekaran, "Structural AC conductivity impedance and dielectric study of nanocrystalline MFe_2O_4 ($M = Mg, Co$ or Cu) spinel ferrites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 17, pp. 13168–13175, 2017.
- [3] R. Valenzuela, "Novel applications of ferrites," *Physics Research International*, vol. 2012, Article ID 591839, 9 pages, 2012.
- [4] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde, and C. D. Lokhande, "Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nano-flakes for supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 39–43, 2012.
- [5] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, B. Jeyadevan, R. J. Joseyphus, and C. Venkateswaran, "Dielectric relaxation behaviour of nanostructured Mn – Zn ferrite," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 24, p. 245001, 2008.
- [6] A. J. Rondinone, C. Liu, and Z. J. Zhang, "Determination of magnetic anisotropy distribution and anisotropy constant of manganese spinel ferrite nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 33, pp. 7967–7971, 2001.
- [7] M. Sugimoto, "The past, present, and future of ferrites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 2, pp. 269–280, 1999.
- [8] A. Zielinska-Jurek, Z. Bielan, S. Dudziak et al., "Design and application of magnetic photocatalysts for water treatment. The effect of particle charge on surface functionality," *Catalysts*, vol. 7, no. 12, p. 360, 2017.
- [9] L. Néel, "Antiferromagnetism and ferrimagnetism," *Proceedings of the Physical Society Section A*, vol. 65, no. 11, pp. 869–885, 1952.
- [10] L. Ai and J. Jiang, "Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites," *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 284–288, 2010.
- [11] M. Houshiar, F. Zebhi, Z. J. Razi, A. Alidoust, and Z. Askari, "Synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 371, pp. 43–48, 2014.
- [12] A. Pradeep, P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran, "Sol–gel route of synthesis of nanoparticles of $MgFe_2O_4$ and XRD, FTIR and VSM study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 21, pp. 2774–2779, 2008.
- [13] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, and Q. Jiang, "Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) spinel ferrites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 181–182, pp. 72–79, 2012.
- [14] V. Pillai and D. O. Shah, "Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 163, no. 1-2, pp. 243–248, 1996.
- [15] J. Wagner, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, "Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids [$CoFe_2O_4$ - SiO_2 core shell particles]," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 252, pp. 4–6, 2002.
- [16] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini et al., "Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 186–192, 2001.
- [17] R. Ianoş, M. Bosca, and R. Lazău, "Fine tuning of $CoFe_2O_4$ properties prepared by solution combustion synthesis," *Ceramics International*, vol. 40, no. 7, pp. 10223–10229, 2014.
- [18] Y. Zhao, Y. Xu, J. Zeng et al., "Low-crystalline mesoporous $CoFe_2O_4/C$ composite with oxygen vacancies for high energy density asymmetric supercapacitors," *RSC Advances*, vol. 7, no. 87, pp. 55513–55522, 2017.
- [19] B. J. Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar et al., "Ferrimagnetism in cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 14, pp. 84–91, 2018.
- [20] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, A. H. Shaari, and M. Hashim, "Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, Article ID 907686, 8 pages, 2010.
- [21] R. Ianoş, "Highly sinterable cobalt ferrite particles prepared by a modified solution combustion synthesis," *Materials Letters*, vol. 135, pp. 24–26, 2014.
- [22] B. Babić-Stojić, V. Jokanović, D. Milivojević et al., "Magnetic and structural studies of $CoFe_2O_4$ nanoparticles suspended in an organic liquid," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 741036, 9 pages, 2013.
- [23] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, and M. Kar, "Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite," *International Nano Letters*, vol. 3, no. 1, 2013.
- [24] V. Bartůněk, D. Sedmidubský, Š. Huber, M. Švecová, P. Ulbrich, and O. Jankovský, "Synthesis and properties of nanosized stoichiometric cobalt ferrite spinel," *Materials*, vol. 11, no. 7, p. 1241, 2018.
- [25] G. Lefevre, "In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 107, no. 2-3, pp. 109–123, 2004.
- [26] L. Frolova, A. Derimova, and T. Butyrina, "Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowders synthesis using contact non-equilibrium plasma," *Acta Physica Polonica A*, vol. 133, no. 4, pp. 1021–1023, 2018.



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

New trifunctional acrylic water-based paint with self-cleaning, biocidal and magnetic properties

Izabela Malinowska^a, Oliwia Paszkiewicz^b, Agata Markowska-Szczupak^b,
Anna Zielińska-Jurek^{a,*}

^a Department of Process Engineering and Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233, Gdansk, Poland

^b Department of Chemical and Process Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Al. Piastów 42, 71-065, Szczecin, Poland

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

Self-cleaning paint
Magnetic paint
Biocidal paint
Photocatalytic paint
Magnetic photocatalyst
Zinc ferrite

ABSTRACT

In the present study, we report the synthesis and application of ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ nanocomposites with non-stoichiometric content of Fe to Zn used for the first time for the preparation of new generation trifunctional paints with self-cleaning, biocidal and magnetic properties. Currently, there are no compositions on the market for obtaining protective coatings in the form of paint, which simultaneously exhibit biocidal, magnetic and self-cleaning - photocatalytic properties. The effect of Zn:Fe content on the antimicrobial, magnetic and self-cleaning properties of obtained modified paints was investigated. Furthermore, the non-stoichiometric zinc ferrite in combination with TiO₂ allowed to create of a surface that inhibits microorganisms' growth. Self-cleaning properties were studied in the reaction of dye - neutral red degradation. The commercial white paint was not photocatalytic active. Paint modification with nanocomposites based on ZnO/ZnFe₂O₄ and TiO₂ resulted in the effective degradation of natural red dye. The highest dye removal efficiency was observed for the sample containing ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ particles with a non-stoichiometric 1:2 (Fe: Zn) molar ratio. Trifunctional paints with photocatalytic, magnetic and biocidal properties are a novelty in building products. The composition can be applied to protective and decorative layers, giving magnetic, biocidal and self-cleaning properties.

1. Introduction

In the last few decades, indoor air quality IAQ (Indoor Air Quality) has become one of the most important factors determining health, comfort and well-being because people spend most of their daily time indoors, where they are routinely exposed to indoor pollutants.

According to World Health Organization (WHO), around a third of the global population is exposed to dangerous levels of household air pollution while using inefficient stoves fuelled by kerosene, biomass and coal [1]. The indoor air quality is influenced by outdoor pollutants associated with vehicular traffic and industrial activities, which can enter by infiltrations and ventilation systems. Moreover, indoor pollutants originate inside the building from cleaning products, furnishings, central heating, electronic equipment, and kinds of activities undertaken by users, such as cooking, frying, using candles and incense, smoking tobacco, and burnings fuels [2,3]. Making buildings more energy efficient will contribute to the sealing of windows and doors and result in the accumulation of indoor pollutants and air stagnation; as a

consequence increase in IAQ is observed.

The most abundant groups of indoor air pollutants are chemical compounds (e.g., nitrogen oxides, carbon oxides, volatile organic compounds, formaldehyde, phthalates, nitrosamines, polycyclic aromatic hydrocarbons, particulate matter) or biological agents, including viruses, bacteria, fungi in particular filamentous fungi (mould), parasites or parts of a plant, which can induce adverse human health impacts [4, 5]. Some toxigenic moulds growing in damp indoor spaces also produced mycotoxins – secondary metabolites with diverse structures. All of them pose a health hazard to humans and animals [6]. The chemical and biological contaminants contribute to sick building syndrome (SBS), defined as a condition in which occupants in a building suffer from symptoms such as irritation of the eyes, nose, and throat, headache, dizziness, and fatigue [7]. Prolonged exposure to indoor air pollutants can trigger symptoms of asthma or allergies. Moreover, air pollution is the cause and aggravating factor of many respiratory diseases like chronic obstructive pulmonary disease (COPD), lung, laryngeal or nasopharyngeal cancer and skin diseases, e.g. mycoses. A higher

* Corresponding author. Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk, Poland.

E-mail address: annjurek@pg.edu.pl (A. Zielińska-Jurek).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.166>

Received 20 June 2023; Received in revised form 12 October 2023; Accepted 16 October 2023

Available online 18 October 2023

0272-8842/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

proportion of individuals presenting mentioned symptoms are infants, the elderly, a person with chronic disease, and most urban dwellers of any age [8]. Therefore, the removal of indoor air pollutants is crucial to prevent health issues.

Furthermore, microorganisms growing on building materials cause physical and chemical damage referred to as biodeterioration. The highly susceptible to microbial growth are organic building materials containing cellulose, e.g., paints, varnish coatings, and plasters [9,10]. The best biocides are chemical compounds with a broad spectrum of activity on various species of microorganisms, such as bacteria, fungi or other microorganisms [11]. The nanotechnology, and more specifically, nanocomposite formulations with strictly defined sizes and shapes of nanoparticles, resulted in the preparation of nanomaterials with antimicrobial properties [12–15]. The first reports on nanoparticles application in paint to prevent the settlement and growth of different biofouling organisms with a reduced negative effect on the environment appeared in 2006 when Nyden et al. received a patent on a method for application of Cu, ZnO, TiO₂, CuO nanoparticles as biocides in paints [16]. The paint consists of a composition based on imidazoles bound to metallic nanoparticles with a developed surface area for the adsorption of pathogenic microorganisms.

Heterogeneous photocatalysis is one of the most promising methods of air pollutants degradation and surface disinfection [17,18]. At present, titanium (IV) oxide is the most extensively studied and widely applied material with photocatalytic properties because it is relatively inexpensive and has a high oxidation potential [14]. It is also worth mentioning the excellent photostability, photoactivity and superhydrophilicity compared to other materials [19]. Photocatalytic TiO₂-based products, such as plasters, coatings, paints, concretes, floors, and tiles, have wide applications in many construction market segments [14]. The materials mentioned above possess the properties of air pollution removal and self-cleaning [15,17,20–22].

However, TiO₂ exhibits one fundamental disadvantage - it can be activated only by UV light due to its absorption edge below 400 nm. Therefore, over the past few decades, many modifications like dye sensitisation and doping with metal and metal oxide or non-metal anions have been proposed to improve TiO₂ activity and sensitivity under visible light [23–25]. Overcoming the limitations of titanium (IV) oxide has led to broadening the scope of offered products. Jiang et al. [25] obtained nano-TiO₂ coated glasses modified by doping with N, F, and Fe ions. The slides prepared were used for the degradation of air pollutants in visible light. The TiO₂-modified glass exhibited superhydrophilic properties for self-cleaning applications. New generation of photocatalytic paints for indoor applications could help improve air quality and allow the creation of surfaces that kill or inhibit the growth of microorganisms. Analysing the construction market, one can notice a gap in which hybrid paints are missing, with the property of simultaneously removing indoor air pollutants, magnetic and biocidal properties.

In this regard, the aim of the present study was the synthesis and application of ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ nanocomposites used for the first time for the preparation of trifunctional paints with self-cleaning, biocidal and magnetic properties. The photoactivity and biocidal properties of two new TiO₂-based paints and one commercial under natural indoor light were investigated. The method of preparation of magnetic photocatalytic composites with a controlled core-interlayer-coating structure allows the functionality of a magnetic core with a silica interlayer and a TiO₂ photocatalytic layer. The ferrite particle may interact with silica, while TiO₂ nanoparticles may interact with silica particles embedded in the ferrite core [26]. The application of zinc compounds, which are safe for humans and animals and widely used in pharmacy [27] and cosmetology [28], provided the composite with biocidal (ZnO) and magnetic (ZnFe₂O₄) properties. Furthermore, ZnFe₂O₄ as a zinc spinel ferrite at the nanoscale reveals superparamagnetic properties, providing the coating magnetic properties [29]. Introducing a silica layer in the ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ composite structure enhanced paint dispersion and increased the adhesion of

pollutant particles on the surface of the self-cleaning layer, enabling photodegradation of the organic pollutants and microorganisms. The effect of Zn: Fe content on the antimicrobial, magnetic and self-cleaning properties of obtained modified paints was investigated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Commercial TiO₂ P25 (mixture of the crystalline phases: anatase and rutile, $S_{BET} = 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, particle size: 20 nm) was provided by Evonik (Germany). Zinc (II) chloride, iron (II) sulfate heptahydrate, and sodium hydroxide were purchased from Aldrich.

2.2. Synthesis of ZnFe₂O₄

Firstly, to obtain zinc ferrite particles, FeSO₄•7H₂O and ZnCl₂ were dissolved in non-stoichiometric 1:2 (Fe: Zn) and 1:1.5 (Fe: Zn) molar ratio in deionised water under stirring (500 rpm) for 30 min. Afterwards, the metals were precipitated from the homogenous solution by adding 5 M NaOH at room temperature to a pH of 10. The reaction mixture was hydrothermally treated in an autoclave at 200 °C for 5 h. Subsequently, the solid product of the reaction was magnetically separated and purified with deionised water several times. The final product was dried to dry mass. The proposed method of synthesis allows to obtain hybrid nanocomposites of nanometric sizes.

2.3. Synthesis of ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ nanocomposite

In the next synthesis step, the nanoparticles were re-dispersed in a mixture of 0.1 M Triton X-100, cyclohexane, isopropanol and water. Then, tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added to the suspension to obtain a silica layer and ammonia water as a precipitating agent. The molar ratios of TEOS to ZnFe₂O₄ and NH₄OH to TEOS were equal to 8:1 and 16:1, respectively. The pH of the mixture was reduced below 5, and TiO₂ P25 was added. The content of zinc spinel ferrite to TiO₂/SiO₂ was 20 % by weight. Then, the obtained suspension was magnetically separated, washed with acetone and deionised water, and dried at 70 °C to dry mass. The obtained ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ composite was calcined at 400 °C for 2 h.

2.4. Preparation of bio-photo-magnetic paint

Bio-Photo-Magnetic paint was prepared according to the scheme presented in Fig. 1. The commercial white paint and powder composite of ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ were mixed with a mechanical stirrer in the proportion of 3 g of composite for 50 dm³ of paint.

2.5. Characterisation of materials

Firstly, the phase structure of the ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ composites was analysed with the powder X-ray diffraction (XRD) method using Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan). The patterns were obtained in step-scanning mode ($\Delta 2\theta = 0.01^\circ$) in the range from 10° to 80° 2 θ . Nitrogen adsorption-desorption isotherms were analysed using the Micromeritics Gemini V instrument. Diffuse reflectance spectra (DR) in the 300–800 nm range were measured using ThermoScientific Evolution 220 Spectrophotometer (Waltham, MA, USA) equipped with PIN-757 integrating sphere. The composite surface morphology was examined by scanning electron microscopy (SEM) using SEM Microscope FEI Quanta FEG 250. The magnetic properties of coated ferrite nanocomposites were investigated using the Physical Properties Measurements System (Quantum Design, San Diego, CA, USA) at 293 K and in the range of 0–3 T.

The surface area was determined using the BET isotherm method (Brunauer, Emmett and Teller) using the Micromeritics Gemini V

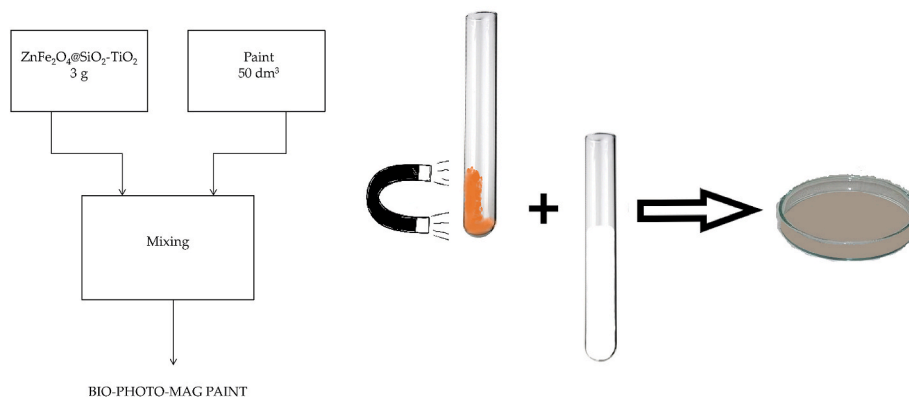


Fig. 1. Schematic illustration of the preparation method of bio-photo-magnetic paint.

apparatus. The analysed samples, weighing 0.3 g, were degassed for 2 h at 200 °C in the Micromeritics FlowPrep 060. Then, the amount of adsorbed nitrogen on the surface of the photocatalysts was determined. Adsorption occurred at a temperature of 77K, the boiling point of liquid nitrogen. The carrier gas in the system was helium. Changes in the thermal conductivity of the gas mixture reflect changes in the adsorption and desorption processes. From the determined adsorption isotherm using the Brunauer, Emmett and Teller equation, the specific surface area of the tested nanocomposites was calculated according to the equation:

$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m K} + \frac{K-1}{a_m K} x$$

where: x - relative pressure in the range of 0.04–0.05; a_m - capacity of the absorption monolayer, K - adsorption equilibrium constant.

2.6. Self-cleaning properties of trifunctional paints

Transparent plastic foils, in the shape of squares with a side of 5 cm, were covered with zinc ferrite (sample S1 and S2), modified paints containing nanocomposite particles (samples S3 and S4), and a sample of white paint (sample S0, which served as a reference sample). The samples prepared in this way were placed in the dye solution for 45 min, dried at 40 °C and irradiated. Photocatalytic degradation of natural red dye was performed using a 300W Xenon lamp emitting UV–vis light. The degradation of the dye was calculated from the reduction in absorption intensity of natural red dye in the concentration $c = 0.02 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ at a fixed wavelength $k_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$. The degradation efficiency was then calculated as given in $\text{PD} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$, where C_0 is the initial concentration of the natural red and C is the concentration after irradiation at given time intervals. The total irradiation time was 120 min.

2.7. Antimicrobial properties of trifunctional paints

The antimicrobial properties of paints were determined using Gram-negative bacteria *Escherichia coli* K12 (ATCC 29425) and Gram-positive bacteria *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461). The test microorganisms were cultivated in two types of liquid media – nutrient broth (NB) for *E. coli* and Brain-Heart Infusion (BHI) for *Staphylococcus epidermidis* and incubated for 24 h at 37 °C. Then test culture was diluted using 0.85 % sterile sodium saline buffer to the final concentration 0.5 in McFarland standard to a final concentration approx. 1.5×10^6 CFU/ml. The experiments were carried out according to ASTM E2149-01: Standard test method for determining the antimicrobial activity of antimicrobial agents under dynamic contact conditions with some modifications [30]. For the antibacterial performance examination, the sheets of paper covered by paints or sheet paper (as negative control) were cut into small pieces and $1.0 \pm 0.1 \text{ g}$ were transferred into a sterile

250 mL screw-cap Erlenmeyer flask for each treated (paper covered by paints) and untreated specimen (uncovered by paints). Then, 50 ± 0.5 mL of working dilution of bacterial inoculum prepared flask. The flasks were placed on the wrist-action shaker and were shaken for $1.0 \text{ h} \pm 5$ min. The experiments were carried out under visible (one bulb 300 W, OSRAM Ultra Vitalux, Poland) irradiation placed about 15 cm from the flask and under dark conditions. The radiant flux was monitored with a radiation intensity meter LB901 (Lab-EL, Poland) equipped with CM3 and PD204AB Cos sensors. Immediately serial dilute and plate each sample out in triplicate, as was done for the “0” contact time subgroup. The samples were collected after 0.5 and 1.5 h. Serial tenfold dilutions using 0.85 % sodium saline solution were made, and 0.25 ml were plated on appropriate solid media: Standard Plate Count Agar (PCA) for *E. coli* and Brain-Heart Infusion Agar (BHI) for *S. epidermidis*. The inoculated plates were incubated at a temperature of 37 °C for 24 h. Then the visible colonies were counted and shown as log CFU/mL. The antimicrobial activity was expressed as bacterial survival rate after contact with the painted paper and control sample.

The trifunctional paints were coated on paper using a K-paint coater at a speed of 1 cm/min and 2 μm . The samples were dried for at least 48 h before antimicrobial analyses. The coated papers were cut to 1.5 cm \times 1.5 cm squares. The agar plate method was used for the evaluation of antimicrobial effect of the coatings. Gram-positive *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) and gram-negative *Escherichia coli* (ATCC 10536) were used to test the antibacterial activity of modified paints. For disc diffusion sensitivity tests, the semi-liquid medium was inoculated with 10^5 cells/ml of an overnight culture of microbial cells, poured into Petri plates and left for solidification. The paint samples were placed on the agar medium surface. Plates were incubated for 24 h at 37 °C. The zones of inhibition were measured.

3. Results

3.1. Characterisation of ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ composites

The magnetic properties depend on the preparation method, grain size, cation distribution and calcination temperature. Bulk ZnFe₂O₄ is a normal spinel, where Fe³⁺ cations antiferromagnetically coupled occupy octahedral (B) sites, and Zn²⁺ cations (non-magnetic) are preferentially located at the tetrahedral A positions [31]. However, at the nanoscale, zinc ferrite nanoparticles exhibit cationic inversion between octahedral and tetrahedral sites and the occurrence of mixed states (i.e., Fe³⁺ cations in both B and A sites) is noticed [29]. The $M-H$ curves of ZnFe₂O₄ NPs and composites are presented in Fig. 2. The hysteresis loop can be used to read the magnetic parameters such as saturation magnetisation (Ms), coercivity (Hc), and remanent magnetisation (Mr). The values are presented in Table 1. At RT, these values for S1 were 44 emu/g, 0.02 kOe, and 7.6 emu/g, respectively. The saturation

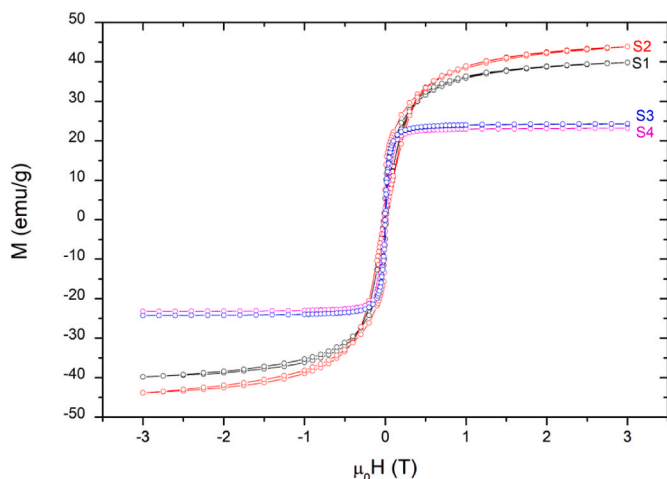


Fig. 2. Magnetic hysteresis loops of magnetic core ZnFe_2O_4 and nanocomposites of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

magnetisation for sample S2 was slightly lower and equalled $40 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. The decrease in the magnetisation of S2 could be related to different cation distribution or the occurrence of some amount of the sample non-ferrimagnetic (ZnO). At 300 K, the coercivity was close to zero, which shows that samples S1 and S2 are superparamagnetic. This is well expected, as for a superparamagnetic system, the coercivity is zero [32, 33]. In addition, besides the cation distribution, the magnetic properties of nanostructured ferrites depend on microstructures such as crystallinity and crystallite size. For magnetic spinel ferrites, the critical size is around 30–40 nm [34,35]. When the particle size is reduced below the critical size, it becomes superparamagnetic, with zero coercivity. Due to a crystallite size of about 8–9 nm, the obtained ferrimagnetic zinc ferrite particles can behave superparamagnetically at RT. After coating with TiO_2 and silica layer, the magnetisation of the nanocomposite decreased from 44 to $40 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ to 23–24 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. The decrease in magnetisation should be related to the mass contribution of the SiO_2 and TiO_2 coating. It was expected since ZnFe_2O_4 is a small fraction of the final material (calculated to 5 wt %). As revealed by the XRD analysis, TiO_2 and SiO_2 are predominant in both S3 and S4 samples, and therefore the magnetisation decrease should be proportional to their content.

The physicochemical characteristics of the composites, e.g., crystallite sizes, indirect band gap values, BET surface areas, are presented in Table 1. The BET surface area of both zinc ferrite samples (S1 and S2) was about $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The specific surface area of nanocomposites coated with $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ was about $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, similar to that of TiO_2 P25 ($50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

The XRD patterns of zinc ferrite particles (samples S1 and S2) and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composites (samples S3 and S4) are presented in Fig. 3. The formation of ZnFe_2O_4 was confirmed by the presence of signals at 2θ 29.8°, 35.2°, 42.8°, 53.1°, 56.5° and 62.1°, according to JCPDS No. 82–1042. Moreover, due to the non-stoichiometric content of Fe:Zn during the synthesis, the characteristic diffraction peaks for produced in situ hexagonal wurtzite structure of ZnO at 2θ 32.6°, 36.0° and 62.8° can be noticed (JCPDS card no. 36–1541). The diffraction peaks at

2θ 25.3°, 36.9°, 48.0° and 53.9° corresponds to the of anatase TiO_2 (JCPDS No. 89–4203). Deposition of both SiO_2 and TiO_2 layers resulted in visible weakening of ZnFe_2O_4 signals at 2θ 35.2° for samples S3-S4. Crystallite sizes of zinc ferrite and TiO_2 (anatase) particles were determined using the Scherrer equation and equalled 8–8.5 nm and 20 nm, respectively.

The optical absorption properties of the nanomaterials are presented in Fig. 4. The analysed samples absorb UV light due to the sp-d interaction between valence band electrons of O and d electrons of Ti or Zn/Fe atoms in TiO_2 and ZnFe_2O_4 structures, respectively. The higher absorption properties of S2 than S1 resulted from the presence of a higher amount of ZnO in the heterostructure. Obtained spectra were transformed into the Kubelka-Munk function, and the Tauc transformation was used to determine the band gap values. The band gap for the two samples S1 and S2 was in the range of 1.75–1.85 eV. Different synthesis methods and different parameters of zinc ferrite synthesis result in the various energy band values of zinc ferrite nanoparticles. Lemine al [36]. reported the band gap of ZnFe_2O_4 of about 2.23 eV. Gao et al. [37] reported a band gap energy of 1.9 eV for nanocrystalline ZnFe_2O_4 synthesised with a polymer complex.

The morphology of the samples was examined by scanning electron microscopy and transmission microscopy analyses, and the results are presented in Fig. 5. The zinc ferrite particles grow in situ on the surface of ZnO, forming a special 3D flower-like structure [38,39]. For magnetic photocatalysts of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ the spherical morphology of the particles can be noticed due to the coating of zinc ferrite with a protective SiO_2 and TiO_2 layer. Based on TEM analysis, the particle size for sample S4 was about 50 nm. The different values of particle size of TEM and crystal size of XRD analysis result from the structural properties and lattice strain as a result of clustering of the nanoparticles. The average particle size of the samples is larger than the crystallite size calculated based on the Scherrer equation. However, the obtained results suggest that the zinc ferrite core (~8 nm) is coated with a $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

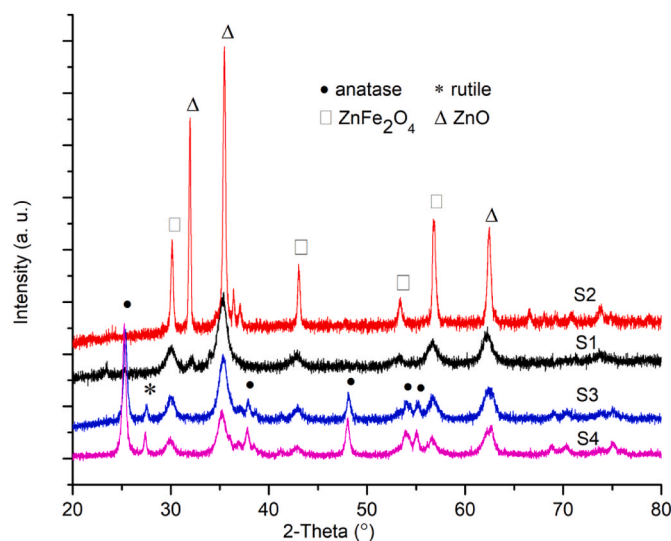


Fig. 3. XRD patterns of samples S1-S4.

Table 1

The physicochemical characteristics of ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Sample	Molar ratio	M_s ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	H_c (T)	M_r ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume (cm^3/g)	E_g	Crystallite Size (nm)		
								Anatase	Rutile	Zinc Ferrite
S1 ZnFe_2O_4	Fe:Zn 1:1.5	44	0.002	7.6	20	0.0021	1.75	–	–	8.0
S2 ZnFe_2O_4	Fe:Zn 1:2	40	0.018	5.4	21.5	0.0103	1.85	–	–	8.5
S3 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	Fe:Zn 1:1.5	24	0.002	1.43	49	0.0017	1.9	20	32.5	8.0
S4 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	Fe:Zn 1:2	23	0.010	2.9	52	0.0011	2.1	20	31.0	8.5

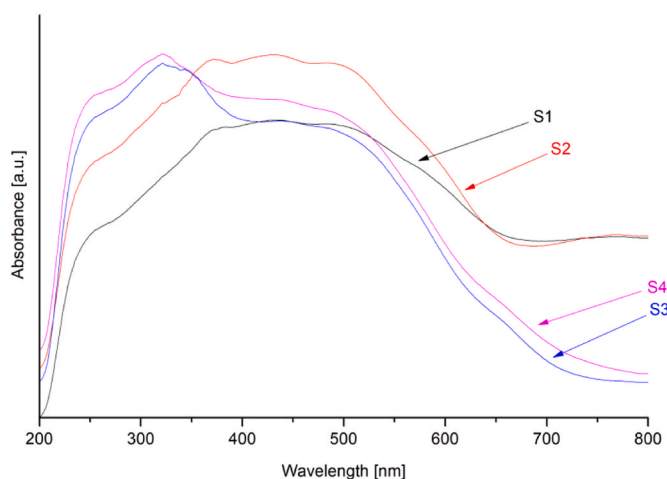


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of sample S1-S4.

shell (~30 nm).

Furthermore, the SEM images of white commercial paint, ZnFe_2O_4 modified paints and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ modified paints are presented in Fig. 6. The powder modifier is located on the upper surface, which allows for full activation of the composite components responsible for the trifunctional properties of the paint.

3.2. Photocatalytic properties of trifunctional paints

The images of paint coatings are presented in Fig. 7. The paint samples, after modification with ZnFe_2O_4 and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ were different shades of beige (S1-S4). The S0 sample is a reference sample coated with commercial white paint.

The self-cleaning properties of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ – modified paint (sample S4) are presented in Fig. 8. After the dyeing process, the

sample was uniformly red colour (Fig. 8a). Furthermore, the photo-degradation process led to efficient dye degradation and the sample returned to its original colour (Fig. 8b). The photocatalytic activity of paint layers (self-cleaning properties), including the un-modified commercial paint (sample S0), are presented in Fig. 9. For the reference sample S0, the photodegradation was not observed, which is a natural phenomenon for unmodified paint. For samples S1 and S2 of paint modified with zinc ferrite nanoparticles with a non-stoichiometric Fe:Zn content, the dye degradation efficiency was about 47.5% and 56.6%, respectively. Paint modification with nanocomposites based on ZnFe_2O_4 and TiO_2 resulted in the effective degradation of natural red dye. The highest photodegradation efficiency of about 93% was observed for sample S4 containing $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite with Fe:Zn ratio of 1:2. For sample S3 the observed self-cleaning properties were slightly lower, and the efficiency of decolourisation of the surface reached about 86.2%. The difference results from the increased content of ZnO in $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (sample S4, Fe:Zn equalled to 1:2) composite structure, which is a consequence of the photocatalyst synthesis method.

3.3. Antimicrobial properties of trifunctional paints

Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Staphylococcus epidermidis* was analysed on paper sheets covered by commercial and modified with $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composites paints according to ASTM E2149-01 recommended for testing antimicrobial additives. All tests were conducted in dark conditions or under visible light. Fig. 10 a-b shows the photocatalytic inactivation of *E. coli* and *S. epidermidis* bacteria. The inactivation of bacteria on control paper sheets was significantly lower (almost 100% of survival bacteria), independently from lighting conditions.

These study showed that for activation of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ also, visible light (indoor light) can be used. The paints containing $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ particles showed good antimicrobial activity against both tested bacteria under visible light conditions. After 1h of

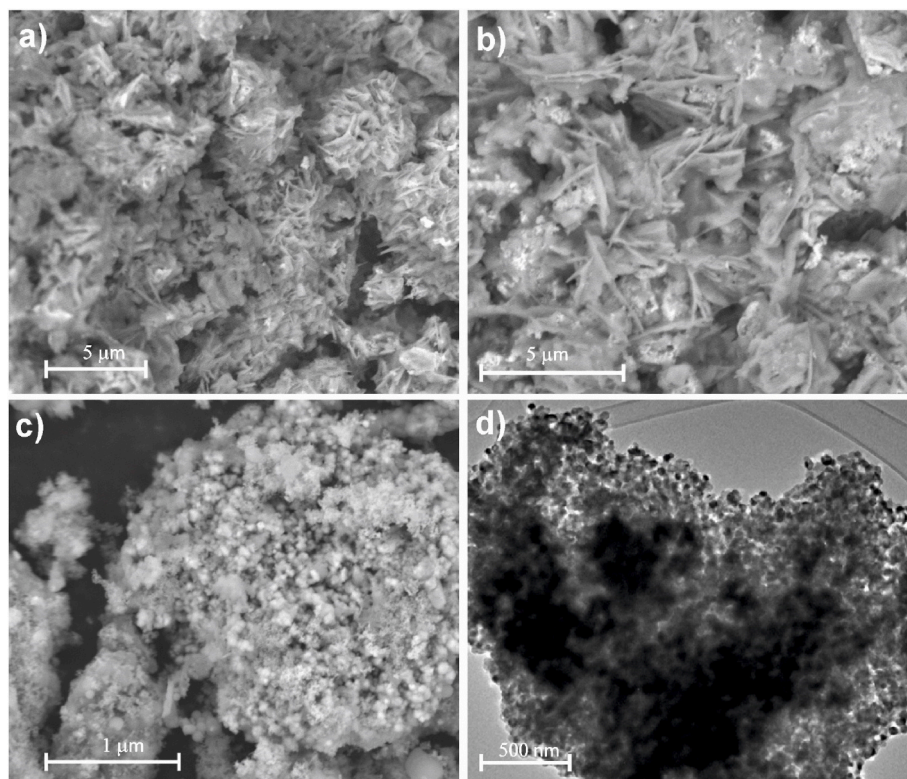


Fig. 5. Microscopy SEM images of samples S1 (a), S2 (b), S4 (c), and TEM image of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite (sample S4).

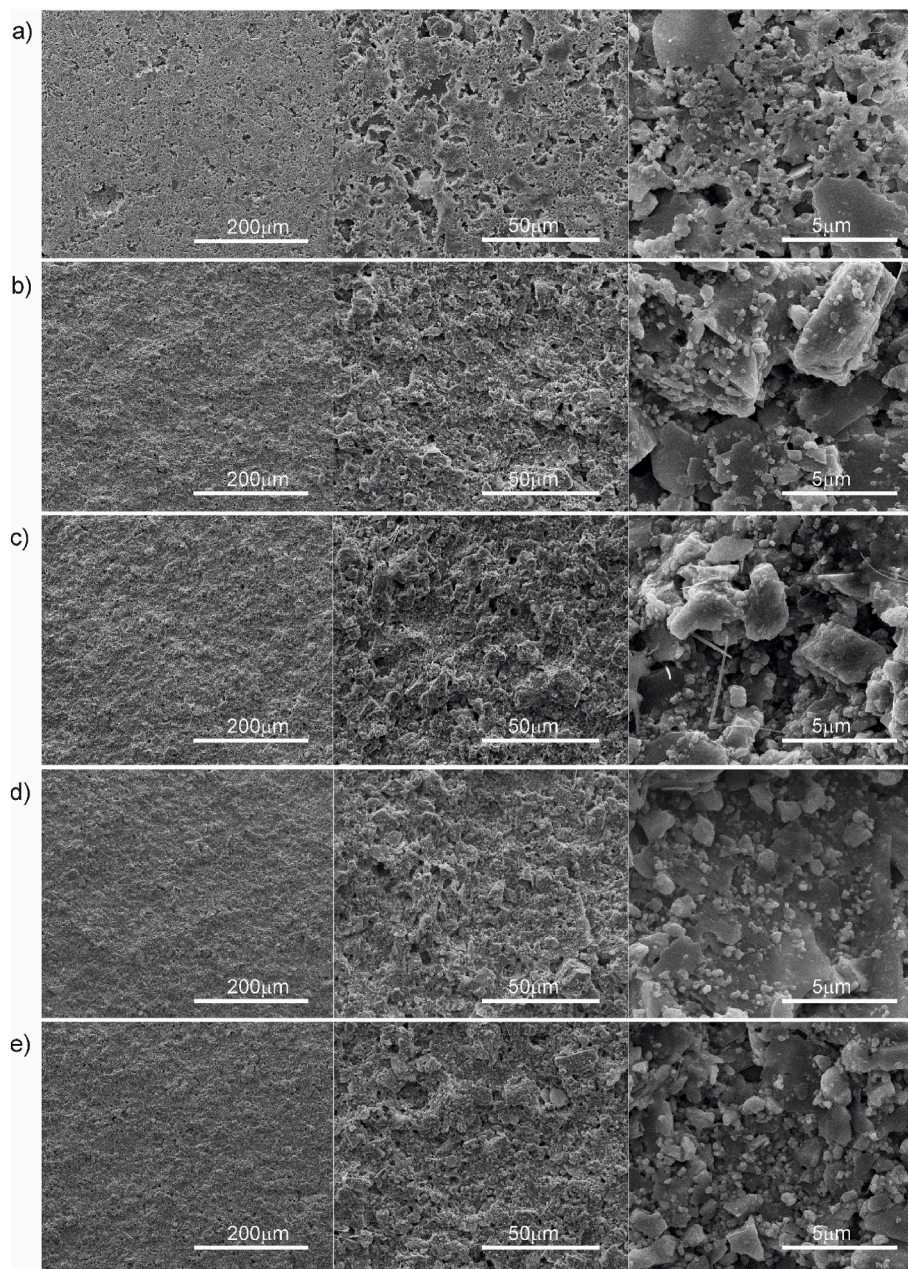


Fig. 6. The morphology (SEM images) of white commercial paint S0 without additives (a), modified paints with ZnFe_2O_4 (S1-S2) (b,c) and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (S3-S4) samples (d,e).

exposition, almost half of the bacteria were inactivated (Fig. 10 a-b). The experiment indicated a synergy between the molar ratio of Fe: Zn and antibacterial properties. The higher concentration of zinc effectively inhibited the growth of bacteria Gram negative *E. coli* and Gram positive *S. epidermidis* due to in situ formation of $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ particles. Gram negative bacteria were more sensitive than Gram positive. *E. coli* showed a higher \log_{10} reduction in colony-forming units (CFU/mL) than the *S. epidermidis* after 1 h. The efficiency of both bacteria inactivation for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Fe:Zn 1:2) paint under visible light activation was comparable to commercial paint. As presented in Fig. 11, based on XRD analysis, the presence of Zn was confirmed in the commercial paint structure.

However, due to the paint composition being only known to the producer, it was impossible to specify inhibition or stimulation agents. The maximum reduction of *E. coli* bacteria under vis irradiation was: 3.26 log for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Fe:Zn 1:2) paint, 3.2 log for

commercial paint and 1.16 for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Fe:Zn 1:1.5). In the same conditions for *S. epidermidis* the reduction rate was 2.62, 2.82 and 0.92 respectively. As reported by Zuccheri et al. the photocatalytic agent in commercial paints is used at a very high concentration in the range of 15 vol % – 80 vol % [40]. Moreover a significant bacterial inactivation of about 90 % (investigated only against *E. coli*) was reached only after 48 h of irradiation with UV lamp. It is well known that the antibacterial activity of photocatalytic products such as paints is related to efficiency in generating ROS under light irradiation [40–42]. Both tested in this study bacteria are facultative anaerobic organism that causes higher sensitivity to oxygen exposure and have weaker mechanisms of ROS neutralisation (in contrast to aerobic organisms) [43]. Another possible explanation was demonstrated by Hochmannova and Vytrasova [44]. The authors concluded that zinc-containing formulations (paints) exhibit a few times higher antimicrobial efficiencies than nano TiO_2 paints. In an aqueous solution, Zn^{2+} ions can damage the cytoplasmic

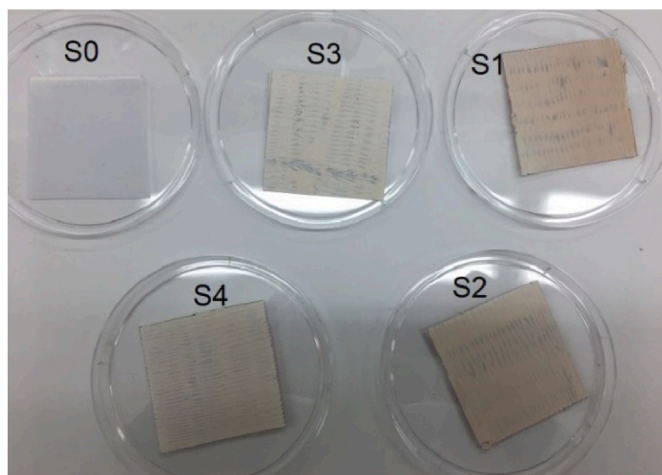


Fig. 7. Paint samples modified with ZnFe_2O_4 (S1-S2), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (S3-S4) and S0-white paint before the dyeing process.

membrane and act as an inhibitor of the glycolytic enzyme through the thiol group oxidation [45]. It is noteworthy that $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ modified paints also revealed excellent antimicrobial properties in darkness (Fig. 10).

Furthermore, it is also possible that electrostatic interactions of nanoparticles play a crucial role in this process. Metal nanoparticles of Cu, Ag and Zn are positively charged and can bind to the negatively charged bacterial cell via electrostatic repulsion. It can cause direct disruption of electron transport chain or even mechanical damage of cell walls. Both these abnormalities can lead to bacteria death [46]. As summarised Kirthika et al., metal and metal oxide nanoparticles (e.g. ZnO, MgO, CuO, TiO_2 etc.) are classified as active antimicrobial agents (AAA), which means that they eradicate microbes completely by varied mechanisms of action. In contrast, passive antimicrobial agents (PAA) only prevent the growth of microbes [47]. Many of the listed above NPs exhibit a biocidal activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria or microscopic fungi isolated from varied environments (human body, water, air etc.), which was described in a wide range of review papers [17,46–50]. Nevertheless, the mechanism of their antimicrobial action is not fully known. On the one hand, it is due a variation and evolution in microorganisms, but on the other, it is caused by rapid progress in the method of synthesis of nanoparticles characterised by their different size, shapes, composition or physical properties. Additionally, in the case of self-cleaning and self-disinfecting building materials such as paints or coatings, the synergistic effect of NPs in combination with polymers and chemicals used as a component of the

final product determines the antibacterial efficacy of a surface [51].

Finally, the inhibition zones against microorganisms for zinc ferrite modified paints with a non-stoichiometric Fe:Zn content were analysed and compared with the inhibition zones of stoichiometric zinc ferrite (ZnFe_2O_4) modified paint and white paint without additives as reference. In Table 2, the diameters of zones of inhibition for modified paints are presented. The labels in the first column are the same as in Figs. 7–11, and are related to zinc ferrite modified paints and $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ modified paints. The best antimicrobial activity was observed for samples S1 and S3 prepared using non-stoichiometric ZnFe_2O_4 .

The zones of inhibition against *St. aureus* and *E. coli* were observed for samples of paints S1, S3 and S5. Our results are in good agreement with others. Mandal et al. reported that zinc ferrite nanoparticles revealed similar biocidal properties to known antibiotics on many bacterial colonies [52]. García-Cruz et al. demonstrated the activity of zinc ferrite nanoparticles against phytopathogenic bacteria [53]. The highest antibacterial activity was observed for S3 and S1. However, broad inhibition zones of the growth of both bacterial colonies for S1 and S3 samples are clearly visible. The observed inhibition zones are twice as

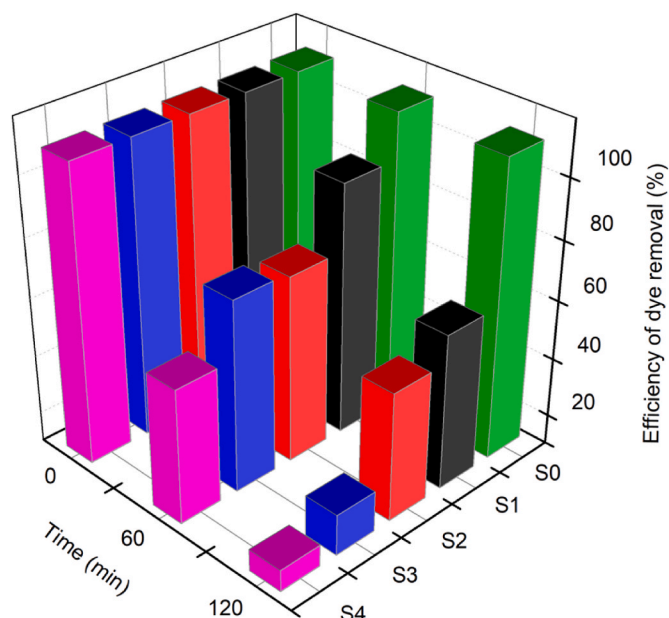


Fig. 9. The results of photocatalytic degradation of dyes for paint samples S1-S4 and control sample S0 (white paint without modification).

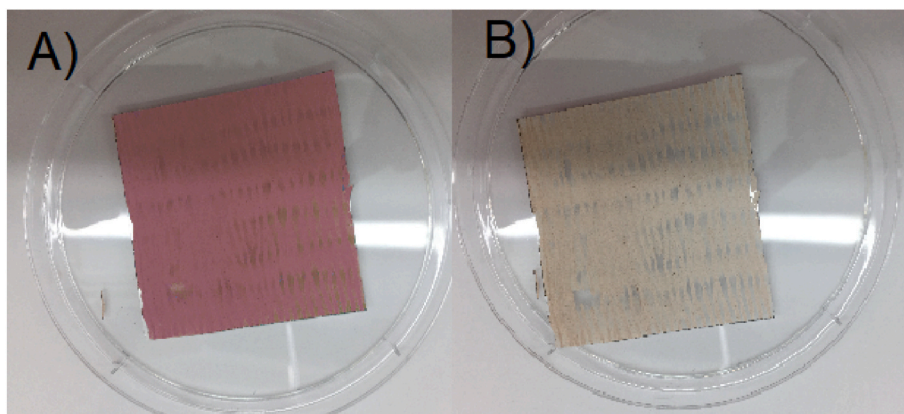


Fig. 8. The images of sample S4 before the dye (natural red) photodegradation process (a) and after the photodegradation process (b). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

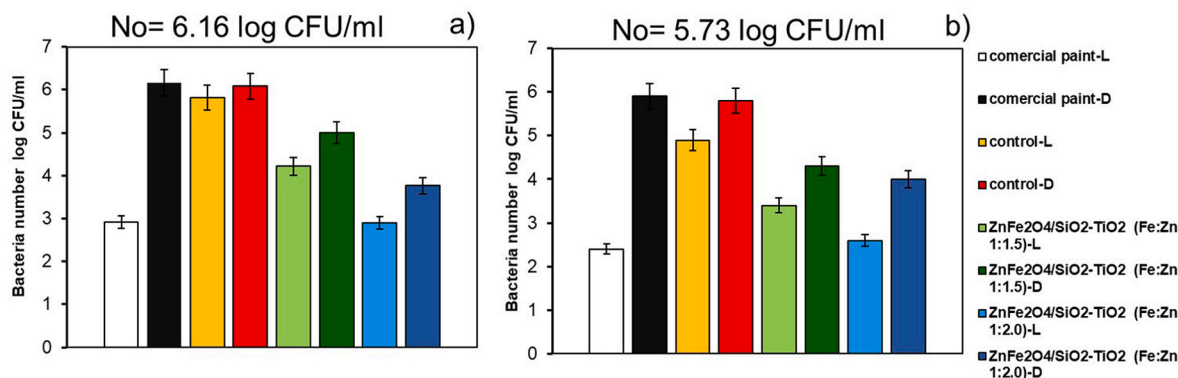


Fig. 10. Effect of photocatalytic paints on inactivation of bacteria a) *E. coli* b) *S. epidermidis* after 1.0 h exposure to L – light or D – dark conditions; control – uncovered paper (negative control), No – initial number of bacteria (time 0 h).

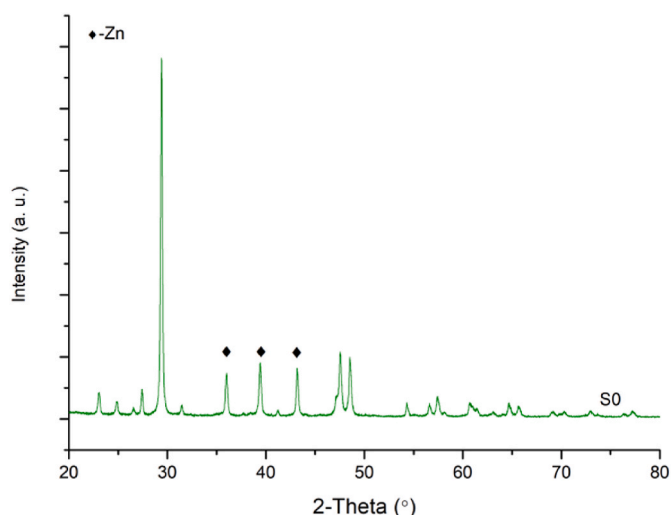


Fig. 11. XRD pattern of commercial white paint.

Table 2

The inhibition zones against microorganisms for trifunctional paints and commercial paint.

Trifunctional paint		Zone of inhibition (mm)	
Sample label	Description	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536
S0	white paint without additives	0	0
S1	non-stoichiometric ZnFe ₂ O ₄ (Fe:Zn 1:1.5) modified paint	21.3	32.9
S3	non-stoichiometric ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ -TiO ₂ (Fe:Zn 1:1.5) modified paint	19.6	33.8
S5	stoichiometric ZnFe ₂ O ₄ modified paint	11.2	18.9

wide compared to stoichiometric ZnFe₂O₄. The in situ generation of zinc oxide into the structure of zinc ferrite markedly improved the original biocidal properties of pure stoichiometric zinc ferrite.

4. Conclusions and discussion

In the present study, a composition containing an active agent - a composite based on TiO₂, ZnO and ZnFe₂O₄ with a non-stoichiometric Fe:Zn content and the method of producing this trifunctional paint was for the first time reported.

Nanocomposites with biocidal, magnetic and self-cleaning properties were characterised to confirm the effectiveness of the product in the form of trifunctional paint concerning magnetic properties (analysis of magnetisation saturation), biocidal properties (analyses concerning Gram-positive *Staphylococcus epidermidis* and Gram-negative *Escherichia coli*, and self-cleaning properties in the neutral red dye degradation reaction.

The obtained ferrimagnetic zinc ferrite particles revealed superparamagnetic properties at room temperature. The formation of ZnFe₂O₄ was confirmed by XRD analysis. Moreover, due to the non-stoichiometric content of Fe:Zn during the synthesis, the characteristic diffraction peaks for hexagonal wurtzite structure of ZnO were noticed. The composite with a surface area of about 50 m²·g⁻¹, particles size 50 nm and UV-Vis light absorption properties possessed saturation magnetisation of 24 emu·g⁻¹, magnetic coercivity of 0.010 T and remanent magnetisation of 2.9 emu·g⁻¹. Furthermore, the self-cleaning properties of ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ were confirmed. Paint modification with nanocomposites based on ZnFe₂O₄ and TiO₂ resulted in the effective degradation of natural red dye. The paints containing ZnO/ZnFe₂O₄/SiO₂-TiO₂ particles showed high antimicrobial activity under visible light conditions.

Currently, there are no compositions on the market for obtaining protective coatings in the form of paint, which simultaneously exhibits biocidal, magnetic and self-cleaning - photocatalytic properties. The synthesised and characterised trifunctional compositions with photocatalytic, magnetic and biocidal properties are a novelty in building industry products. The composite can be added at different stages of paint formulation, confirming the high efficiency in the elimination of pathogenic microorganisms, self-cleaning properties and the magnetic effect that can be applied to different surfaces. The proposed product – trifunctional paint, enriches the market offer in the broader building products industry. One of the interesting and promising directions of the practical application of obtained paints can be the ability for self-decontamination to finishing materials, for instance, for medical establishments and premises of public buildings, where mass public gatherings are observed.

Funding

This research was financially supported by the Polish National Science Centre, grant no. 2018/30/E/ST5/00845.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] L. Morawska, W. Huang, WHO health guidelines for indoor air quality and national recommendations/standards, in: Y. Zhang, P.K. Hopke, C. Mandin (Eds.), *Handbook of Indoor Air Quality*, Springer, Singapore, 2022, pp. 1491–1510.
- [2] A. Cincinelli, T. Martellini, Indoor air quality and health, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 14 (11) (2017) 1–5, <https://doi.org/10.3390/ijerph14111286>.
- [3] S. Sadrzadeh, R. Yao, F. Yuan, H. Awbi, W. Bahnfleth, Y. Bi, G. Cao, C. Croitoru, R. de Dear, F. Haghighat, P. Kumar, M. Malayeri, F. Nasiri, M. Ruud, P. Sadeghian, P. Wargocki, J. Xiong, W. Yu, B. Li, Indoor air quality and health in schools: a critical review for developing the roadmap for the future school environment, *J. Build. Eng.* 57 (2022) 1–23, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104908>.
- [4] S. Vardoulakis, E. Giagloglou, S. Steidle, A. Davis, A. Smeuwenhoek, K.S. Galea, K. Dixon, J.O. Crawford, Indoor exposure to selected air pollutants in the home environment: a systematic review, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 17 (23) (2020) 1–24, <https://doi.org/10.3390/ijerph17238972>.
- [5] R.E. Dodson, E.A. Houseman, J. Levy, J. Spengler, J. Shine, Measured and modeled personal exposures to and risks from volatile organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 8498–8505, <https://doi.org/10.1021/es071127s>.
- [6] K. Vaali, M. Tuomela, M. Mannerström, T. Heinonen, T. Tuuminen, Toxic indoor air is a potential risk of causing immuno suppression and morbidity—a pilot study, *J. Fungi* 8 (2) (2022) 1–18, <https://doi.org/10.3390/jof8020104>.
- [7] M. Wang, L. Li, C. Hou, X. Guo, H. Fu, Building and health: mapping the knowledge development of Sick Building Syndrome, *Buildings* 12 (3) (2022) 1–17, <https://doi.org/10.3390/buildings12030287>.
- [8] O. Stoner, J. Lewis, I.L. Martínez, S. Gummy, T. Economou, H. Adair-Rohani, Household cooking fuel estimates at global and country level for 1990 to 2030, *Nat. Commun.* 12 (1) (2021) 1–8, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26036-x>.
- [9] B. Gutarowska, Moulds in biodegradation of technical materials, *Folia Biol. Oecol.* 10 (2014) 27–39, <https://doi.org/10.2478/fobio-2014-0012>.
- [10] E. Gámez-Espinosa, N. Bellotti, C. Deyá, M. Cabello, Mycological studies as a tool to improve the control of building materials biodegradation, *J. Build. Eng.* 32 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101738>.
- [11] F. Reiß, N. Kiefer, M. Noll, S. Kalkhof, Application, release, ecotoxicological assessment of biocide in building materials and its soil microbial response, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 224 (2021) 1–14, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112707>.
- [12] N. Jones, B. Ray, K.T. Ranjit, A.C. Manna, Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms, *FEMS Microbiol. Lett.* 279 (1) (2008) 71–76, <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x>.
- [13] K.H. Leong, J.Q. Lee, A.A. Kumar, L.C. Sim, S. Pichiah, Facile technique for the immobilisation of on glass substrates for applications the photocatalytic self-cleaning of indoor air pollutants, *Malaysian J. Anal. Sci.* 23 (1) (2019) 90–99, <https://doi.org/10.17576/mjas-2019-2301-11>.
- [14] D. Enea, M. Bellardita, P. Scallisi, G. Alaimo, L. Palmisano, Effects of weathering on the performance of self-cleaning photocatalytic paints, *Cem. Concr. Compos.* 96 (2019) 77–86, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.013>.
- [15] W. Shen, C. Zhang, Q. Li, W. Zhang, L. Cao, J. Ye, Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 762–765, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.014>.
- [16] M. Nyden, C. Fant, Method and Use of Nanoparticles to Bind Biocides in Paints (U. S. Patent No. US 7,311,766 B2, 2007).
- [17] C. Byrne, G. Subramanian, S.C. Pillai, Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (3) (2018) 3531–3555, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
- [18] J.P. Kaiser, S. Zuin, P. Wick, Is nanotechnology revolutionising the paint and lacquer industry? A critical opinion, *Sci. Total Environ.* 442 (2013) 282–289, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.009>.
- [19] R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, I.S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review), *Kor. J. Chem. Eng.* 25 (2008) 64–72, <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8>.
- [20] R.A.R. Monteiro, F.V.S. Lopes, A.M.T. Silva, J. Ângelo, G.V. Silva, A.M. Mendes, R. A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Are TiO₂-based exterior paints useful catalysts for gas-phase photooxidation processes? A case study on n-decane abatement for air detoxification, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 988–999, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.031>.
- [21] F. Salvadores, M. Reli, O.M. Alfano, K. Kočí, M.L.M. Ballari, Efficiencies evaluation of photocatalytic paints under indoor and outdoor air conditions, *Front. Chem.* 23 (2020) 1–13, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.551710>.
- [22] M. Janus, E. Kusiak-Nejman, P. Rokicka-Konieczna, A. Markowska-Szczupak, K. Zając, A.W. Morawski, Bacterial inactivation on concrete plates loaded with modified TiO₂ Photocatalysts under visible light irradiation, *Molecules* 24 (17) (2019) 1–14, <https://doi.org/10.3390/molecules24173026>.
- [23] C. George, A. Beeldens, F. Barmpas, J.-F. Doussin, G. Manganelli, H. Herrmann, J. Kleffmann, A. Mellouki, Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality, *Front. Environ. Sci. Eng.* 10 (5) (2016) 1–11, <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>.
- [24] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Res.* 1 (79) (2015) 128–146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>.
- [25] Q. Jiang, C. Ding, Y. Liu, A type of novel glass for indoor air cleaning under visible-light, *Build. Environ.* 137 (2018) 226–234, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.04.013>.
- [26] A. Zielińska-Jurek, I. Malinowska, Trifunctional Compound with Photocatalytic, Magnetic and Biocidal Properties Modified with Composite Particles with Non-stoichiometric Fe:Zn Content for the Production of Protective Coatings, Method of Producing This Trifunctional Composition with Photocatalytic, Magnetic and Biocidal Properties, 2021.
- [27] H.B. Kamal, M.S. Antonious, M.A. Mekewi, A.M. Badawi, A.M. Gabr, K. El Baghdady, Nano ZnO/amine composites antimicrobial additives to acrylic paints, *Egypt. J. Petrol.* 24 (4) (2015) 397–404, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.10.005>.
- [28] N. Talebian, S. Matin Amininezhad, M. Doudi, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 120 (2013) 66–73, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004>.
- [29] I. Malinowska, P. Madajski, A. Ostrowski, C. Gómez-Polo, L. Carvera, W. Bednarski, P. Kubica, A. Zielińska-Jurek, Synthesis, characterisation, and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 35929–35944, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24587-0>.
- [30] ASTM E2149-01, Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilised Antimicrobial Agents under Dynamic Contact Conditions, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- [31] E.M. Mohammed, K.A. Malini, P. Kurian, M.R. Anantharaman, Modification of dielectric and mechanical properties of rubber ferrite composites containing manganese zinc ferrite, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 753–768, [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00690-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00690-6).
- [32] Y. Xu, Y. Liang, L. Jiang, H. Wu, H. Zhao, D. Xue, Preparation and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanotubes, *J. Nanomater.* (2011) 1–5, <https://doi.org/10.1155/2011/525967>.
- [33] M.Á. Cobos, P. de la Presa, I. Puente-Orench, I. Llorente, I. Morales, A. García-Escorial, A. Hernandez, J.A. Jiménez, Coexistence of antiferro- and ferrimagnetism in the spinel ZnFe₂O₄ with an inversion degree δ lower than 0.3, *Ceram. Int.* 48 (9) (2022) 12048–12055, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.063>.
- [34] G.M. Alzoubi, The effect of Co-doping on the structural and magnetic properties of single-domain crystalline copper ferrite nanoparticles, *Magnetochemistry* 8 (164) (2022), <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120164>.
- [35] D.S. Mathew, R.-S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *J. Chem. Eng.* 129 (2007) 51–65, <https://doi.org/10.1016/j.jcej.2006.11.001>.
- [36] O.M. Lemine, M. Bououdina, M. Sajjeddine, A.M. Al-Saie, M. Shafi, A. Khatib, M. Al-hilali, M. Henini, Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄, *Phys. B. Condens. Matter.* 406 (2011) 1989–1994, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.072>.
- [37] D. Gao, Z. Shi, Y. Xu, J. Zhang, G. Yang, J. Zhang, X. Wang, D. Xue, Synthesis, magnetic anisotropy and optical properties of preferred oriented zinc ferrite nanowire arrays, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 1289–1294, <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9640-z>.
- [38] J. Zhou, B. Wei, M. Wang, Z. Yao, P. Chen, C. Zhou, Z. Li, Three dimensional flower like ZnFe₂O₄ ferrite loaded graphene: enhancing microwave absorption performance by constructing microcircuits, *J. Alloys Compd.* 889 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161734>.
- [39] S. Latif, A. Liaqat, M. Imran, A. Javaid, N. Hussain, T. Jesionowski, M. Bilal, Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater, *Environ. Res.* 216 (2) (2023), <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114500>.
- [40] T. Zuccheri, M. Colonna, I. Stefanini, C. Santini, D.D. Gioia, Bactericidal activity of aqueous acrylic paint dispersion for wooden substrates based on TiO₂ nanoparticles activated by fluorescent light, *Materials* 6 (2013) 3270–3283, <https://doi.org/10.3390/ma6083270>.
- [41] N. Mediouni, F. Dappozze, L. Khrouz, S. Parola, A.B.H. Amara, H.B. Rhaïem, N. Jaffrezic-Renault, P. Namour, C. Guillard, Correlation between photocatalytic properties of ZnO and generation of hydrogen peroxide-impact of composite ZnO/TiO₂ rutile and anatase, *Catalysts* 12 (11) (2022), <https://doi.org/10.3390/catal12111445>.
- [42] A. Keziban, G. Nuray, Ö. Mahmut, Recent advances in photocatalytic coatings for antimicrobial surfaces, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 36 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100777>.
- [43] Y. Yan, C. Soraru, V. Keller, N. Keller, L. Ploux, Antibacterial and biofilm-preventive photocatalytic activity and mechanisms on P/F-Modified TiO₂ coatings, *ACS Appl. Bio Mater.* 3 (2020) 5687–5698, <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c00467>.
- [44] L. Hochmannova, J. Vytrasova, Photocatalytic and antimicrobial effects of interior paints, *Prog. Org. Coating* 67 (2010) 1–5, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.09.016>.
- [45] C.R. Mendes, G. Dilari, C.F. Forsan, Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens, *Sci. Rep.* 12 (2022), <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06657-y>.
- [46] S. Cheeseman, A.J. Christofferson, R. Kariuki, D. Cozzolino, T. Daeneke, R. J. Crawford, V.K. Truong, J. Chapman, A. Elbourne, Antimicrobial metal nanomaterials: from passive to stimuli-activated applications, *Adv. Sci.* 7 (2020) 1–35, <https://doi.org/10.1002/advs.201902913>.
- [47] S.K. Kirthika, G. Goel, A. Matthews, S. Goel, Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector, *Prog. Mater. Sci.* 133 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101065>.
- [48] E.O. Ogunsona, R. Muthuraj, E. Ojogbo, O. Valerio, T.H. Mekonnen, Engineered nanomaterials for antimicrobial applications: a review, *Appl. Mater.* Today 18 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.10047>.

- [49] G.E. Yilmaz, I. Göktürk, M. Ovezova, F. Yilmaz, S. Kılıç, A. Denizli, Antimicrobial nanomaterials: a review, *Hygie* 3 (2023) 269–290, <https://doi.org/10.3390/hygiene3030020>.
- [50] B.E. Sadoq, M. Britel, A. Bouajaj, R. Maalej, A. Touhami, M. Abid, H. Douiri, F. Touhami, A. Maurady, A review on antibacterial activity of nanoparticles, *Biointerface Res. Appl. Chem.* 13 (5) (2023) 1–19, <https://doi.org/10.33263/BRIAC135.405>.
- [51] T. Wei, Q. Yu, H. Chen, Responsive and synergistic antibacterial coatings: fighting against bacteria in a smart and effective way, *Adv. Healthcare Mater.* 8 (2019) 1–24, <https://doi.org/10.1002/adhm.201801381>.
- [52] S. Mandal, S. Natarajan, A. Tamilselvi, S. Mayadevi, Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: a magnetically recyclable catalyst for water/wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (3) (2016) 2706–2712, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.020>.
- [53] A. Garcia-Cruz, G. Rincon-Enriquez, A. Ilyina, C. Guizar-Gonzalez, Al Mtz-Enriquez, L. Diaz-Jimenez, E.E. Quinones-Aguilar, J. Enriquez-Vara, R. Ramos-Gonzalez, C.N. Aguilar-Gonzalez, Bactericidal in-vitro effect of zinc ferrite nanoparticles and the orange wax extracts on three phytopathogen microorganisms, *IEEE Trans. NanoBioscience* 18 (4) (2018) 528–534, <https://doi.org/10.1109/TNB.2019.2937840>.



Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalyst

Eryka Mrotek^a, Szymon Dudziak^a, Izabela Malinowska^a, Daniel Pelczarski^c, Zuzanna Ryżyńska^b, Anna Zielińska-Jurek^{a,*}

^a Department of Process Engineering and Chemical Technology, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

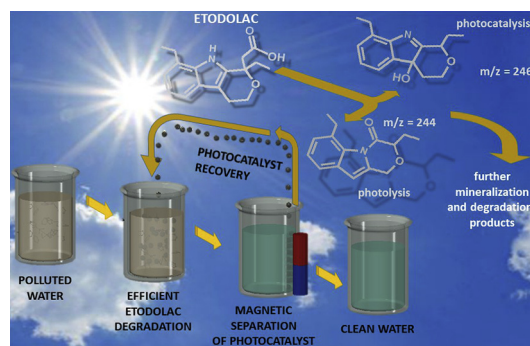
^b Department of Solid State Physics, Gdansk University of Technology, Poland

^c Department of Physics of Electronic Phenomena, Gdansk University of Technology, Poland

HIGHLIGHTS

- Degradation of etodolac in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ was significantly improved under UV-Vis
- After 20 min of irradiation in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ almost 100% of etodolac was degraded
- The reactive oxygen species •O₂⁻ and h⁺ plays an important role in the photodegradation of etodolac
- The obtained p-type TiO₂-based photocatalyst coupled with zinc ferrite in a core-shell structure improves the separation and recovery of nanosized TiO₂
- The Mott-Schottky analysis confirmed that the magnetic photocatalyst can efficiently oxidize H₂O to produce superoxide radicals

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 January 2020

Received in revised form 6 March 2020

Accepted 22 March 2020

Available online 28 March 2020

Editor: Yifeng Zhang

Keywords:

Photocatalytic degradation

Etodolac

Indoles

Magnetic photocatalyst

Pharmaceutical removal

ABSTRACT

In the present study, susceptibility to photocatalytic degradation of etodolac, 1,8-diethyl-1,3,4,9-tetrahydro pyran - [3,4-b] indole-1-acetic acid, which is a non-steroidal anti-inflammatory drug frequently detected in an aqueous environment, was for the first time investigated. The obtained p-type TiO₂-based photocatalyst coupled with zinc ferrite nanoparticles in a core-shell structure improves the separation and recovery of nanosized TiO₂ photocatalyst. The characterization of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂, including XRD, XPS, TEM, BET, DR/UV-Vis, impedance spectroscopy and photocatalytic analysis, showed that magnetic photocatalyst containing anatase phase revealed markedly improved etodolac decomposition and mineralization measured as TOC removal compared to photolysis reaction. The effect of irradiation and pH range on photocatalytic decomposition of etodolac was studied. The most efficient degradation of etodolac was observed under simulated solar light for a core-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalyst at pH above 4 (pKa = 4.7) and below 7. The irradiation of etodolac solution in a broader light range revealed a synergetic effect on its photodegradation performance. After only 20 min of degradation, about 100% of etodolac was degraded. Based on the photocatalytic analysis in the presence of scavengers and HPLC analysis, the transformation intermediates and possible photodegradation pathways of etodolac were studied. It was found that •O₂⁻ attack on C2-C3 bond inside pyrrole ring results mostly in the hydroxylation

* Corresponding author.

E-mail address: annjurek@pg.edu.pl (A. Zielińska-Jurek).

of the molecule, which next undergoes $-\text{CH}_2\text{COOH}$ detachment to give 1,9-diethyl-3,4-dihydro-pyrano[3,4-*b*]indol-4a-ol. The obtained compound should further undergo subsequent hydropyran and pyrrole ring breaking to give a family of benzene derivatives.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Etodolac, 1,8-diethyl-1,3,4,9-tetrahydro pyran-[3,4-*b*] indole-1-acetic acid is used worldwide as an anti-inflammatory, analgesic and antipyretic drug to treat rheumatoid arthritis, chronic soft tissue inflammation (vessels, tendons), nerve inflammation and osteoporosis (Gadade et al., 2017; Brocks and Jamali, 1994). This pharmaceutical agent is metabolized in the liver. Although only 1% of etodolac is excreted unchanged from the human body by the kidneys in the urine and 16% in the feces, etodolac is frequently detected in the aqueous environment, e.g., rivers, lakes or surface waters (Hoshina et al., 2011; Temussi et al., 2011; Saxena et al., 2016). In 2011, etodolac (ETD) was detected in river water samples in Hyogo in Japan at a concentration of $0.3 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Hoshina et al., 2011). In 2019, Guzel et al. reported its presence in the concentration of $47.35 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ in the Ceyhan River in south Turkey (Guzela et al., 2019). ETD has a negative effect on aquatic organisms such as alga, daphnid, and fish. Causing disorders in normal development or impairing already formed living organisms (Watanabe et al., 2016). Passananti et al. investigated the parent compound ETD and its derivatives for toxicity to aquatic organisms such as rotifers, algae, and crustaceans (Passananti et al., 2015). It was reported that the concentration of $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ for crustaceans and $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ in long-term exposure to algae does not lead to mortality but disturbs and even inhibits the reproduction of the aquatic individuals. The adequate concentration of etodolac in living organisms depends on the level of education of the living organism. However, what is particularly important, etodolac and its' derivatives, are susceptible to bioaccumulation (Howard and Muir, 2011).

The bicyclic indole system present in the structure of etodolac is found in many biological molecules (Passananti et al., 2015). Therefore, etodolac is resistant to biological degradation but undergoes photolysis. Saxena et al. studied the degradation of etodolac in acid and base hydrolysis, hydrogen peroxide oxidation, thermal degradation, and photolysis (Saxena et al., 2016) and observed complete degradation after 8 h in acidic conditions (5 M HCl) and a temperature of $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Passananti et al. focused on the photochemical properties of etodolac under UV-B, UV-A, and direct exposure to sunlight. Direct photolysis involves the transformation of xenobiotic molecules resulting from the direct absorption of radiation. The efficient degradation was observed by photolysis under UV-B irradiation, while negligible degradation of etodolac occurred using UV-A and solar radiation (Passananti et al., 2015). Moreover, the photochemical study proved the oxygen involvement in etodolac transformation mainly by oxygen attack to the C2–C3 bond of the pyrrolic ring (Passananti et al., 2015). In this regard, advanced oxidation processes (AOPs), where nonselective free radical species chemically oxidize pollutants, occurred to be a promising method for degradation of etodolac in the aqueous phase. Free radical species produced in-situ in AOP processes, e.g., hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$), superoxide anion radical ($\cdot\text{O}_2^-$), hydroperoxyl radical ($\text{HO}_2\cdot$), alkoxyl radical ($\text{RO}\cdot$) or single oxygen ($^1\text{O}_2$) can initiate AOPs to degrade active pharmaceutical ingredients (APIs) to simple and non-toxic molecules. Among the advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalytic oxidation has resulted in the efficient degradation of different pharmaceuticals and their removal from water and wastewater (Kanakaraju et al., 2018). As far as we know, the photocatalytic decomposition of etodolac has not been studied yet.

Titanium(IV) oxide is the most commonly used photocatalyst for environmental applications due to its non-toxic nature, chemical stability, insolubility in the medium, low cost, and high photocatalytic activity (Ohtani, 2010). However, in a technological process, there are several problems with cyclic utilization of the powdered nano- TiO_2 particles suspended in the treated water. Owing to nanometric particle size, the TiO_2 could be recovered from the treated wastewater mostly by ultrafiltration (Lee et al., 2001). Another possibility is the immobilization of semiconductors' particles on a solid substrate, which can result in a significant decrease in a specific surface area and thus decrease the photocatalytic activity. Moreover, the TiO_2 layer is often unstable and undergoes abrasion during the photodegradation reaction (Folli et al., 2010).

Recently, magnetic photocatalysts, where semiconductor nanoparticles, usually TiO_2 and ZnO , are deposited on the surface of ferrite (Fe_3O_4 , Fe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) allowing easy separation of a photocatalyst from the system after the purification process, are considered as the most perspective (Zielińska-Jurek et al., 2017a; Mishra et al., 2019). Mostly, the described in literature activity of magnetic nanocomposites' is focused on the organic dyes' degradation (Meng et al., 2018). Previously, Zielińska-Jurek et al. studied the structural, photocatalytic, and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites in organic compounds (pyridine, phenol, 4-heptanone) degradation as well as their mineralization in the flow back fluid after hydraulic fracturing process (Zielińska-Jurek et al., 2017b). Abdel-Wahab et al. (Abdel-Wahab et al., 2017) focused on the degradation of paracetamol over magnetic flower-like $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanostructures. Its complete mineralization was observed after 90 min of irradiation.

Similarly, the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core structure - Ni/Co doping - coating nanocomposites used in Amlodipine drug photodegradation allowed for pharmaceutical compound decomposition after 90 min of exposure in the UV-Vis range (Teimouri et al., 2019). However, to our knowledge, data on the photocatalytic degradation of etodolac using TiO_2 -based magnetic photocatalyst have not been reported in the literature.

In this regard, for the first time, the present work reports about photocatalytic degradation of etodolac in the presence of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ magnetic photocatalyst. ZnFe_2O_4 -based hybrid photocatalysts possess magnetic properties that allow effective separation in the external magnetic field after degradation reaction (Lee et al., 2001). Zinc ferrite core was coated with silica layer to (i) increase the surface area of the composite material allowing better adsorption of degraded pollutants and (ii) prevent photodissolution of iron as well as phase transformation of ZnFe_2O_4 during the photocatalytic reaction. The external photocatalytic layer based on TiO_2 is directly responsible for the oxidation of etodolac.

Etodolac direct photolytic decomposition and its photocatalytic degradation in the presence of magnetic photocatalyst under UV and Vis light at different pH values were studied. The reaction kinetics were interpreted with the molecular structures of the chemicals and the characteristics of the UV-Vis wavelengths. The reusability of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ magnetic photocatalyst was studied in the six subsequent cycles of etodolac degradation. Based on the obtained results, a possible mechanism for the photocatalytic decomposition of etodolac was proposed.

2. Experimental

2.1. Preparation of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalysts

Titanium butoxide (pure p.a.) was purchased from Aldrich and used as a titanium(IV) oxide source. Zinc chloride, iron sulfate heptahydrate, sodium hydroxide were purchased from Aldrich. Firstly, to obtain zinc ferrite particles, FeSO₄·7H₂O and ZnCl₂ were dissolved in stoichiometric 2:1 (Fe: Zn) molar ratio in distilled water under stirring (500 rpm) for 30 min. Afterward, the metals were precipitated from the homogenous solution by adding 5 M NaOH at room temperature until a pH was 12. The reaction mixture was hydrothermally treated in an autoclave at 200 °C for 5 h. Subsequently, the solid product of the reaction was magnetically separated and purified with deionized water several times. The final product was dried at 100 °C to dry mass.

Furthermore, the magnetic particles were re-dispersed in ethanol, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added to the suspension to obtain a silica layer. Afterward, ammonia water was added. The molar ratio of TEOS to ZnFe₂O₄ and NH₄OH to TEOS was equal to 8:1 and 16:1, respectively. The ZnFe₂O₄/SiO₂ particles were magnetically separated, washed with ethanol and deionized water, and dried at 60 °C to dry mass.

Following that, ZnFe₂O₄/SiO₂ particles were dispersed in isopropanol ethanolic solution, and titanium(IV) butoxide (TBT) was added. The rate of TBT addition was kept at 0.5 cm³·min⁻¹. Finally, the obtained gel was treated in a Teflon-lined autoclave at 200 °C for 24 h, resulting in the preparation of the ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I photocatalyst. The obtained composite material was calcined at 400 °C (sample ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-400) as well as at 650 °C for 1 h (sample ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-650-I).

Additional samples of magnetic photocatalysts ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-II and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-650-II were prepared by adding cationic surfactant (CTAB) into the solution during the preparation of magnetic core-photocatalytic layer composite at alkaline conditions (pH of 8). In this regard, ZnFe₂O₄/SiO₂ particles were dispersed in isopropanol, and CTAB ethanolic solution added dropwise into a mixture, with the molar ratio of TiO₂ to CTAB equaled to 1:1. Then, titanium(IV) butoxide (TBT) was added with a rate kept at 0.5 cm³·min⁻¹. Finally, the suspension was treated in a Teflon-lined autoclave at 200 °C for 24 h resulting in the preparation of the core-interlayer-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ photocatalysts. The obtained product was separated and purified with deionized water several times to remove the surfactant before drying at 60 °C (sample ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-II) and calcination at 650 °C for 1 h (sample ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-650-II).

2.2. Characterization of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalysts

X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed using Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan). The patterns were obtained in step-scanning mode ($\Delta 2\theta = 0.01^\circ$) in the range from 20° to 80° 2 θ . The crystalline and amorphous phase content was analyzed using an internal standard (NiO, Aldrich, Germany).

The magnetic properties of coated ferrite nanocomposites were investigated using the Physical Properties Measurements System (Quantum Design, San Diego, CA, USA) at the temperature of 293 K and in the range of 0–3 T. The diffuse reflectance (DR) spectra were analyzed using a Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer (Waltham, MA, USA) with an integrating. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were analyzed using the Micromeritics Gemini V instrument. Surface charges (zeta potential) and particle size were measured using Nano-ZS Zetasizer dynamic light scattering detector (Malvern Instruments, UK) equipped with a 4.0 mW internal laser. The fluorescence spectra of the ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ photocatalysts were measured using a fluorescence spectrophotometer (Perkin Elmer LS55). The morphology of the prepared photocatalysts was determined by high-resolution

transmission electron microscopic analysis (HR-TEM) using an electron microscope (TEM, FEI Europe, Tencai F20 X-Twin). For TEM analysis, ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ particles were dispersed in ethanol and placed in an ultrasound bath for 1 min. Subsequently, a few drops of suspension were deposited on Lacey Carbon microgrid. XPS spectrophotometer (Escalab 250Xi, ThermoFisher Scientific) was used to determine the surface composition of the photocatalytic material. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was studied using the potentiostat-galvanostat (AutoLab PGStat302N system, Utrecht, The Netherlands) under GPES/FRA software control. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis was performed in a three-electrode cell in 0.2 K₂SO₄ solution using the potentiostat-galvanostat (AutoLab PGStat302N system, Utrecht, The Netherlands) under GPS/FRA software control. As a reference electrode Ag/AgCl in 0.1 M KCl was applied, while platinum mesh was used as a counter electrode. The spectra were run at the frequency range from 20 kHz to 0.1 Hz with a 50 mV amplitude of the alternating current.

2.3. Photocatalytic degradation of etodolac

The photocatalytic activity was studied as examining the rate of etodolac degradation. In this regard, 0.05 g of the photocatalysts' particles was added to a quartz reactor containing 25 cm³ of etodolac (ETD) solution with an initial concentration of 15 mg·dm⁻³. The suspension was stirred and aerated. During the photocatalytic process, the reactor was irradiated using a 300 W Xenon lamp (Photronics Hamamatsu, Japan), as ultraviolet-visible (UV-Vis) light source. To assess the degradation in visible light, a GG filter that transmitted light wavelength >400 nm was used. During the photocatalytic process, samples of 1 cm³ of the suspension were collected at regular time intervals. The pharmaceuticals' degradation rate was measured as a pharmaceutical concentration decrease using HPLC chromatograph Shimadzu LC-6A (Kyoto, Japan) combined with (SPD-M20A) photodiode array detector. During the measurements, a mobile phase consisting of 1:1 (v/v) acetonitrile and 0.1 M KH₂PO₄ solution mixture was used at 1 cm³·min⁻¹ flow, together with Phenomenex Gemini 5 μ m C18; 150 × 4,6 mm column working at 45 °C. Etodolac identification and further quantification were based on a standard compound and performed external calibration for a characteristic 273 nm signal.

3. Results

3.1. Characterization of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ photocatalysts

The physicochemical characteristics of the magnetic photocatalysts e.g., crystallite sizes, indirect band gap values, BET surface areas are given in Table 1.

The composition of the crystalline phase was examined by XRD analysis for both as-obtained ferrite and its further modifications, and the results are shown in Fig. 1. Formation of pure ZnFe₂O₄ was confirmed by the presence of the signals at 2 θ of 18.16°; 29.8°; 35.2°; 42.8°; 53.1°; 56.5° and 62.1°, which corresponds to JCPDS card No. 82-1042. The broad reflections indicated the formation of fine ferrite crystallites with a size of about 10 nm (see in Table 1). The deposition of both SiO₂ and TiO₂ layers resulted in a visible weakening of ZnFe₂O₄ signals. However, most of the composite material remained amorphous (~80%) before calcination.

Calcination of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I sample at 400 °C resulted in both the appearance of more intense TiO₂ signals and crystallites growth to approximately 11.5 nm. The reflections at 2 θ of 25.3°; 36.9°; 37.7°; 48.0°; 53.9°; 62.7° corresponded to anatase crystal planes (101), (103), (004), (200), (105), (204), respectively (JCPDS card No. 89-4203). The sample ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-400 composed of anatase (39%) and amorphous phase of TiO₂ and SiO₂ (48.5%), without rutile. The formation of the rutile phase occurs above 600 °C (Mansour, 2019; Ohtani et al., 1997). In this regard, to enhance charge carrier separation, the

Table 1
Characteristics of the obtained ferrite particles and magnetic composite materials.

Sample label	TiO ₂ Source	Preparation condition		Crystallite size [nm]		Phase content [%]				BET Surface Area [m ² /g]	V _{por} [cm ³ /g]	E _g [eV]
		Surfactant	Calcination temperature [°C]	Anatase	Zinc ferrite	Anatase	Rutile	Zinc ferrite	Amorphous phase			
ZnFe ₂ O ₄	-	-	-	-	10	-	-	58.5	41.5	25	0.012	1.68
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂	-	-	-	-	10	-	-	34	66	62	0.030	1.88
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ _I	TBT	-	-	2	10	5	-	15	80	187	0.092	3.33
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ _II	TBT	CTAB	-	2	10.5	5	-	15	80	106	0.051	2.98
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ _400	TBT	-	400	11.5	11	39	-	12.5	48.5	75	0.037	3.13
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ _650_I	TBT	-	650	20	12	46	3	19	32	50	0.025	3.18
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ _650_II	TBT	CTAB	650	31.5	12	47	4.5	8.5	40	18	0.009	3.25

obtained magnetic photocatalyst particles were also calcined at 650 °C. Previously, for the most photocatalytic active TiO₂ powder (P25, Evonik), Ohno et al. proved that the fairly high photoreactivity of this material results from the creation of heterojunction between anatase-rutile particles (Ohno et al., 2001). The fine rutile crystallites facilitate the e⁻ transport to anatase trapping sites and thus forming photocatalytic hot spots at the rutile-anatase interface (Gambarotti et al., 2012). The diffraction peaks at 2θ of 35.2°; 53.9°; 56.7°; 62.2° demonstrates the possible presence of rutile clusters (JCPDS, No. 76-1940). For the samples ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_I and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II containing anatase phase (~46-47%) with a small amount of rutile (3-4.5%), higher crystallinity (60-68%) than for ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_400 (~51.5%) was observed.

Moreover, no crystallites growth of ZnFe₂O₄ was observed, suggesting that formed ferrite particles should be tightly covered with SiO₂/TiO₂ layer, which prevents it from further growth (approx. crystallites size of 10 nm, and 11 nm for the as-obtained ZnFe₂O₄ and after 400 °C calcination, respectively). Finally, no crystallization of silica was observed, suggesting that SiO₂ remains an amorphous layer. Crystallization of SiO₂ is kinetically difficult and starting above 600 °C (Tomita and Kawano, 1993).

The specific surface area of bare zinc ferrite was 25 m²·g⁻¹ and increased after coating with SiO₂ layer to 62 m²·g⁻¹. Further, for ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_I and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_II samples coated with TiO₂ layer, the specific surface area increased to 187 m²·g⁻¹ and 106

m²·g⁻¹, respectively, and finally decreased for samples calcined at 400 °C and 650 °C. The BET area of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_400 and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_I decreased from 75 m²·g⁻¹ to 50 m²·g⁻¹ with increasing calcination temperature from 400 °C to 650 °C and anatase crystallite size increased from 11.5 nm to 20 nm, respectively. Increased crystallites size observed for the annealed samples results from the crystallization of the TiO₂ structure from amorphous precursor as well as from minimalization of the surface energy as the grain/crystallites boundary is reduced through their growth. The amorphous phase is metastable, and the surface formation is always accompanied by the energy barrier, which should tend to minimize both factors (Porter et al., 1995; Zhang et al., 2000). At higher temperatures, the mobility/diffusion of atoms inside solids is facilitated by the temperature. In this regard, the observed behavior for the obtained samples is consistent with the basic mechanisms of crystallization. For ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II core-shell photocatalyst obtained in the presence of cationic surfactant, which acts as a binder of ZnFe₂O₄/SiO₂ and TiO₂ layer, further reduction in specific surface area to 18 m²·g⁻¹ and increase of anatase crystallite size to 30 nm was noticed. Regarding the literature, the use in this study excess of cationic surfactant (2-times higher than CMC value) may lead to the formation of the second layer of surfactant and cylindrical micelles containing several core-shell nanoparticles in crystalline structure (Liu et al., 2013).

The TEM microscopy analysis, shown in Fig. 2, confirmed the formation of the core-shell structure of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ nanoparticles with

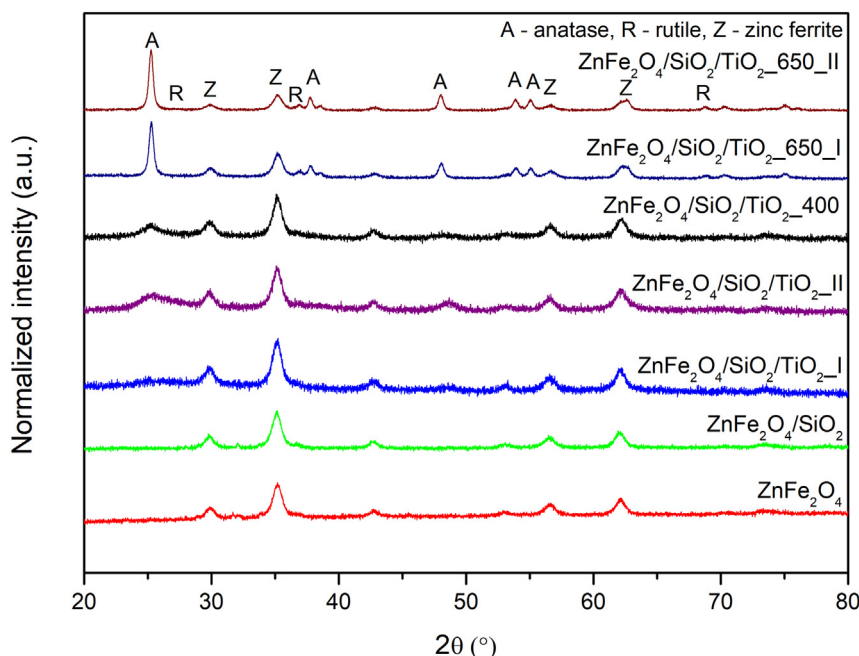


Fig. 1. XRD diffraction patterns of the as-prepared ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄/SiO₂, and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalysts calcined in 400 °C and 650 °C.

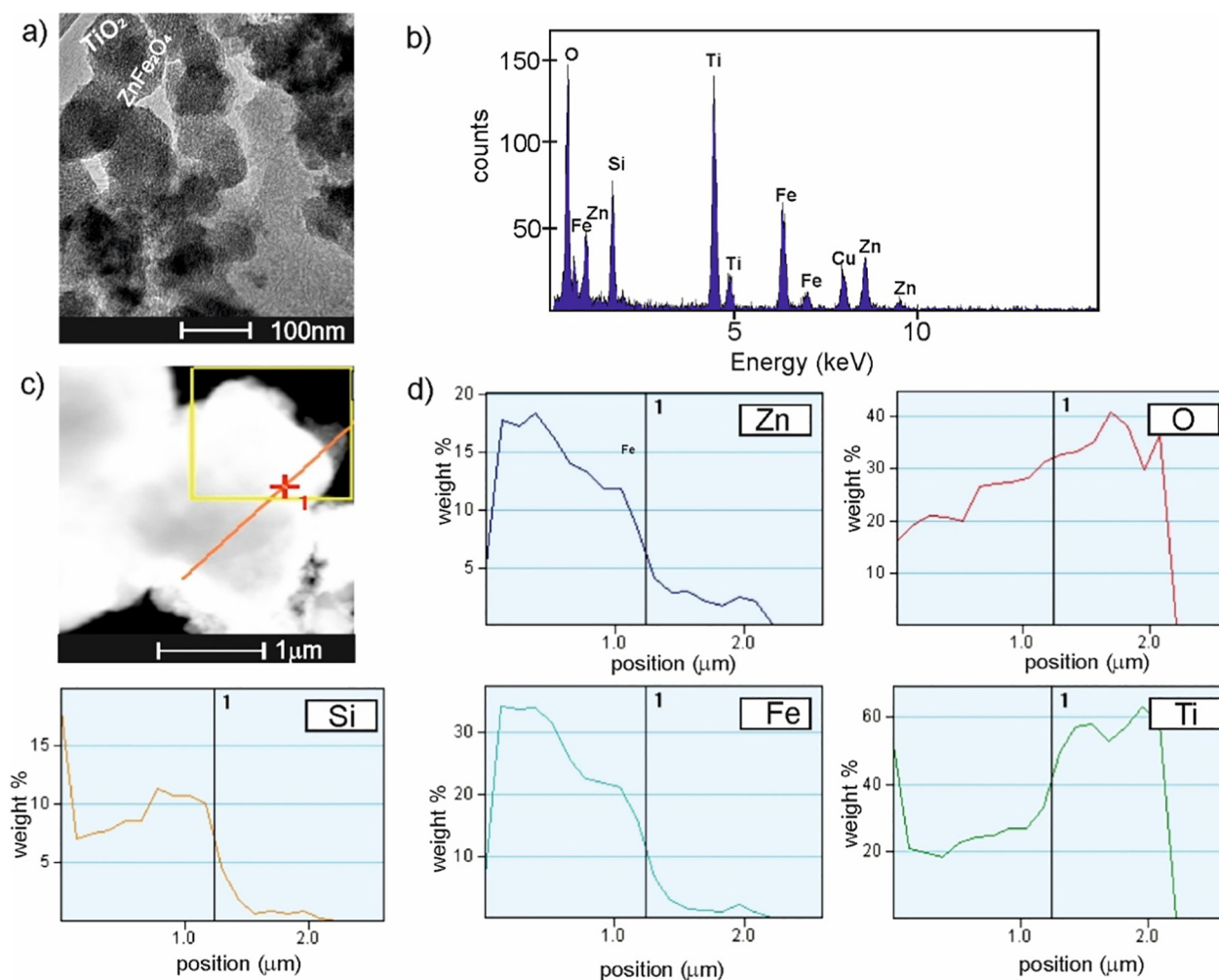


Fig. 2. Morphology (TEM images) (a), EDS and EDS-line measurements (b-c) of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst.

the total composite particle size of about 50–60 nm (Fig. 2a). The average particle size of the samples is larger than nanocrystals size calculated based on XRD measurements, which confirmed that the zinc ferrite core (~10 nm) is coated with a TiO_2 shell (~30 nm). The particles were spherical and uniformly distributed, and agglomeration of grains was caused by the magnetic attractions. Additional TEM images of the prepared magnetic photocatalyst are shown in the Supplementary materials (Fig. S1). The Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) revealed the presence of Zn, Fe, Si, O, and Ti in the structure of the as-prepared photocatalytic material (Fig. 2b). Moreover, the EDS line scanning profiles (Fig. 2c–d) across the particle also showed that it consisting of zinc ferrite core and titania shell. The signals for Zn and Fe occurred in the same area inside the structure, while the signals for Si, O, and Ti outside the structure of the magnetic particle.

It can be concluded from EDX analysis that all basic elements of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ exist in the prepared composite nanomaterial, as confirmed by XRD characterization, as well.

The survey of XPS spectra of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst recorded in the binding energy (BE) range of 0 to 1300 eV is presented in Fig. S2 in the Supporting materials. Several peaks associated with Ti, O, and a trace amount of Si, Zn, Fe are detected, as well as a signal identified with the C 1s peak. Fig. S2b shows that binding energy of 458.5 eV corresponds to the peak of $\text{Ti } 2p_{3/2}$, whereas binding energy of 464.3 eV is associated with $\text{Ti } 2p_{1/2}$. The $\text{Ti } 2p$ binding energies indicate the incorporation of Ti into the lattice of TiO_2 as Ti^{4+} . Moreover, the Auger signals assigned to the Ti LMV transition were observed. As presented in Table S1 in the Supplementary materials, the titanium content was

about 27 at.%. Exhibited in Fig. S2c are the O 1s components with the binding energies at 529.7 eV, 531.8 eV, and 532.9 eV, which are associated with different types of oxygen bonds. Two of the most intense peaks corresponded to lattice oxygen (Ti–O groups) and oxygen in hydroxyl groups (Ti–OH), respectively. The peak at about 103 eV, shown in Fig. S2d, could be assigned to Si–O–Si from the O 1s spectrum. The oxygen content was 49.7 at.%. The iron content was on the verge of noise

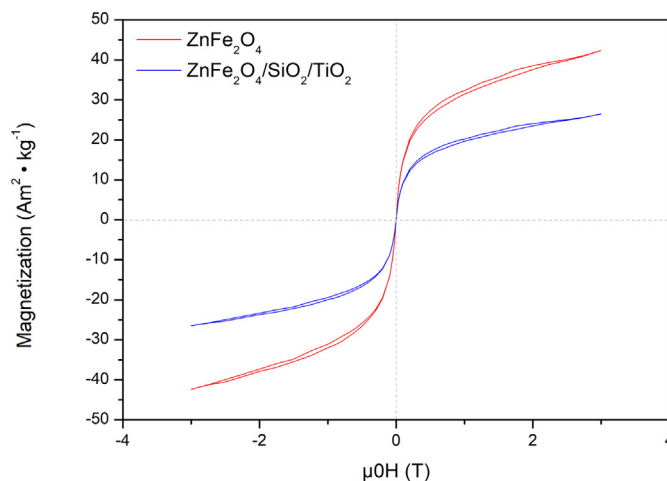


Fig. 3. Magnetic hysteresis loop of ZnFe_2O_4 and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photocatalyst.

detection (see in Fig. S2e), while the Zn $2p_{3/2}$ and Zn $2p_{1/2}$ components characteristic of a low amount of Zn^{2+} are located at 1021.2 eV and 1044.3 eV, respectively. The zinc content was 1.4 at.%. The origin of carbon presents (~13.9 at.%) is mainly attributed to atmospheric contaminants.

As shown in Fig. 3, as-obtained $ZnFe_2O_4$ ferrite particles exhibited strong ferrimagnetic properties with a saturation magnetization (M_s) of $40 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ and can exhibit superparamagnetic behavior due to small coercivity (H_c) and remanent magnetization (M_r) values.

The obtained results are consistent with the reported for $ZnFe_2O_4$, revealing it as a soft ferromagnetic material with an extensive range of possible magnetization values (Yao et al., 2007). For an ideal magnetic particle, the M_s value should decrease together with the particle size due to the development of the surface area and possible defects, leading to the magnetic moments' misalignment. It was shown in detail for compounds like magnetite Fe_3O_4 (Lee et al., 2015; Mascolo et al., 2013). However, $ZnFe_2O_4$ behaves differently due to the preference to form a normal spinel structure in its bulk form, which was found to be antiferromagnetic (Yao et al., 2007; Lee et al., 2015; Mascolo et al., 2013; Mozaffari et al., 2010). Because of this, visible magnetic properties of zinc ferrite are mostly observed for its nanoparticles, for which cation distribution is usually at least partially inverted. The final magnetization of the $ZnFe_2O_4$, therefore, depends on both particle size and specific cation distribution, which was found to depend on particle shape, size, and specific preparation conditions e.g., pH (Mozaffari et al., 2010; Kurian and Mathew, 2018; Shanmugavani et al., 2014). After the formation of both SiO_2 and TiO_2 layers, the magnetization of the composite decreased to $25 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, as shown in Fig. 3 for $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ photocatalyst. It was expected since $ZnFe_2O_4$ make up only a small fraction of the final material. As revealed by the XRD and XPS analysis, TiO_2 and SiO_2 are the predominant in both $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _650 samples, and therefore the magnetization decrease should be proportional to their content.

The DR/UV-Vis spectra were measured to study the optical absorption properties of the magnetic photocatalysts. As shown in Fig. 4, all samples absorb UV light due to the sp-d interaction between valence band electrons of O and d electrons of Ti or Zn/Fe atoms in TiO_2 and $ZnFe_2O_4$ structures, respectively. The absorption properties decreased after the coating of $ZnFe_2O_4$ with SiO_2 , indicating that the SiO_2 layer

remarkably influenced the UV-Vis absorption ability of zinc ferrite particles, protecting them from photodissociation during the photocatalytic reaction. The light absorption edge in the ultraviolet region for nanocomposites was close to that of the pure titania particles. For all the $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ composites, the absorption was markedly redshifted after the coating of $ZnFe_2O_4$ ferrite with SiO_2 and TiO_2 layer. Obtained spectra were transformed into the Kubelka-Munk function, and the Tauc transformation was used to determine the band gap energy. As expected, the $ZnFe_2O_4$ ferrite sample exhibited low band gap energy of 1.68 eV, and it widened after coating with silica to 1.88 eV, see in Table 1. According to literature, the band gap of pure TiO_2 particles depends on the polymorphs and is reported at ~3.0 eV for rutile and 3.2–3.3 eV for anatase (Amtout and Leonelli, 1995; Tang et al., 1995). The band gap energies for $ZnFe_2O_4/SiO_2$ composite coated with TiO_2 particles after annealing process varied from 3.13 eV to 3.25 eV.

Widening of the bandgap region may lead to various defects and discrete energy states. Therefore, it is important to study the radiative recombination transitions occurring in the prepared nanomaterial. In this regard, the fluorescence spectroscopy analysis of the obtained photocatalysts was performed and shown in Fig. 5.

The photoluminescent emission of the photocatalyst is a result of photoinduced electron-hole pairs recombination. The lower PL intensity indicates (i) inhibition of charge carriers recombination, therefore, the higher photocatalytic activity of $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _650_I and $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _650_II photocatalysts can be attributed to enhancing charge carriers' separation (Zhu et al., 1998). The PL emission spectra of $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ photocatalysts calcined at 400 °C and 650 °C has examined in the wavelength range of 350 to 700 nm. In the spectra, several emission regions can be distinguished. The emission band from 390 to 400 nm results from the photoexcited charge carriers recombination of TiO_2 (Mathew et al., 2012). The intensity of PL in this region is higher for pure TiO_2 and the sample $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _400 calcined at 400 °C than for sample $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _650_I annealed at 650 °C. The emission peaks at 420; 440 and 455 nm can be ascribed to a shallow-trap state near the absorption band edge, which results from the presence of oxygen vacancies (Zhu et al., 1998). The emission peak at 530 nm can be assigned to deep-trap states related to the presence of oxygen vacancies in the TiO_2 structure (Tehrani et al., 2012).

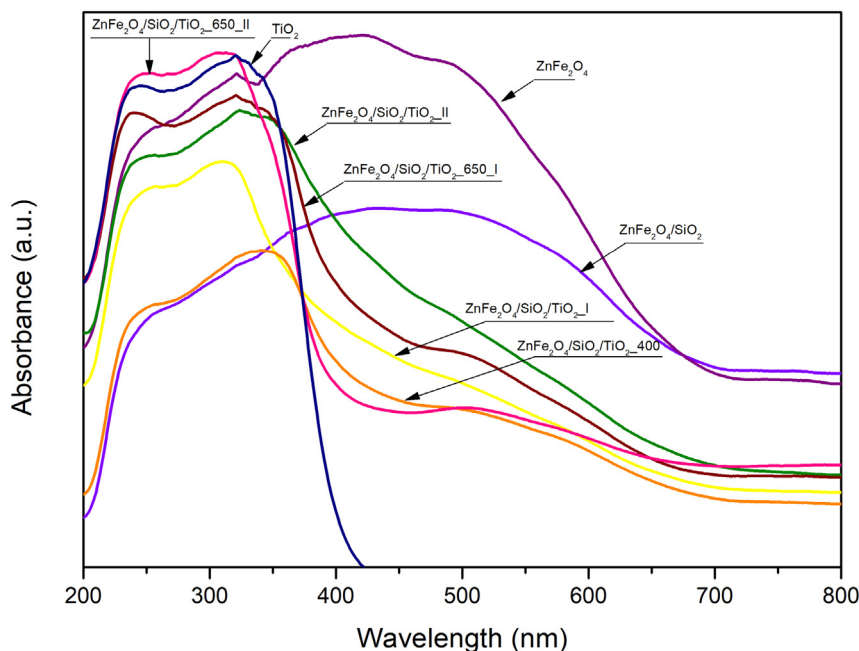


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of $ZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4/SiO_2$, pure TiO_2 used as a reference, $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ without thermal treatment and $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ photocatalysts calcined at 400 °C and 650 °C.

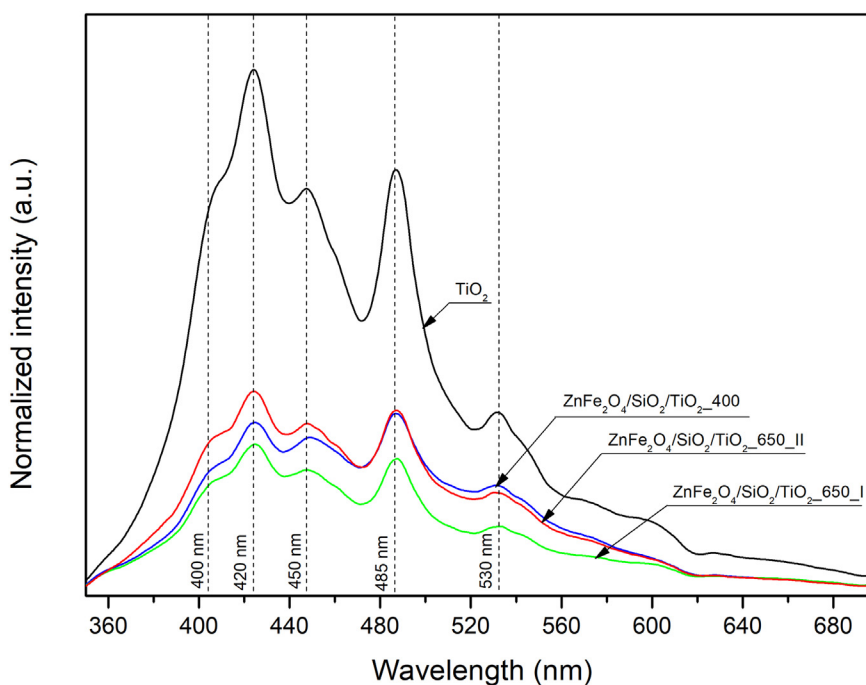


Fig. 5. Photoluminescence spectra of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ photocatalysts at room temperature: (a) ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II; (b) ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_400 and (c) ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_I.

3.2. Photolytic and photocatalytic degradation of etodolac in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ nanocomposites

3.2.1. The effect of radiation range

The effective utilization of solar energy (UV–Vis) plays an important role in photocatalysis. Therefore, photolysis reaction and photocatalytic degradation of etodolac were performed under simulated solar light by using a 300 W Xenon lamp. The cut-off filters were applied to measure the photoactivity under UV light (optical filter UG transmitted light in the range of 250–400 nm; max. 330 nm), and Vis light (optical filter transmitted light of wavelength >400 nm).

In order to study the effect of dark reaction of the magnetic photocatalyst, their components, and bare TiO₂ as the reference sample, the photodegradation analyses under UV–Vis irradiation proceeded. The adsorption-desorption equilibrium was established for 30 min in the absence of light. As shown in Fig. S3 in the Supporting materials, the adsorption ratio for the ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_II photocatalyst was equal to 13% after 30 min. Similarly, the etodolac adsorption on the surface of the magnetic core ZnFe₂O₄ amounted to 11%. For ZnFe₂O₄/SiO₂

particles with a developed specific surface, the adsorption ratio exceeded 30%. The reference sample of TiO₂ powder obtained an equivalent result.

As presented in Fig. 6, all the obtained photocatalysts promoted the effective photodegradation of etodolac.

The ability of light in photolysis to reduce etodolac concentration depended on the range of the light spectrum. There was no progress observed in etodolac photolytic degradation under Vis light irradiation. As shown in Fig. S4 in the Supporting materials, the extension of the photocatalytic process up to 60 min does not make a positive contribution into etodolac degradation under Vis light irradiation.

The efficiency of etodolac photolytic degradation after 30 min under UV light exceeded 60%, however, the highest degradation rate was observed under UV–Vis irradiation. Thus, it can be assumed that irradiation under a wide light range may reveal a synergetic effect on etodolac degradation efficiency. Compared with photolysis, the degradation of etodolac in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_400 and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II photocatalysts was significantly improved under UV and visible light irradiation (>420 nm).

For the photocatalytic reaction in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II about 100% of etodolac was removed within 20 min of irradiation under UV and UV–Vis light (see in Fig. 7a). It is worth noting that the mineralization by ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ photocatalyst was markedly higher compared to the photolytic reaction, as shown in Fig. 7b. The highest TOC removal was observed under UV–Vis light for photocatalytic degradation in the presence of ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂_650_II photocatalyst containing anatase phase with a small amount of rutile (3–4.5%).

3.2.2. The effect of initial pH on the photocatalytic performance

The initial pH of the aqueous phase is one of the most important parameters which affects photocatalytic activity. The UV–Vis spectroscopy was used to determine the pH effect on etodolac stability, as presented in Fig. 8. The UV–Vis spectrum of etodolac showed an absorption band with a maximum at the wavelength of about 220 nm and a shoulder of 270 nm. The results showed that there was no effect of pH on the absorption spectrum of etodolac.

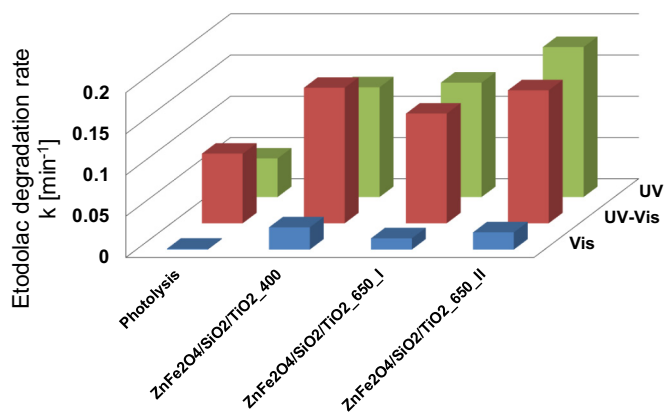


Fig. 6. The effect of irradiation range (Vis $\lambda > 420$ nm; UV 250 nm $< \lambda < 400$ nm; simulated solar light (UV–Vis) on photodegradation of etodolac.

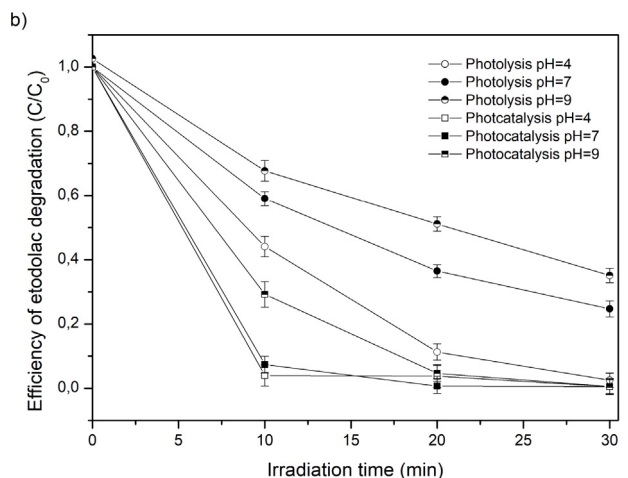
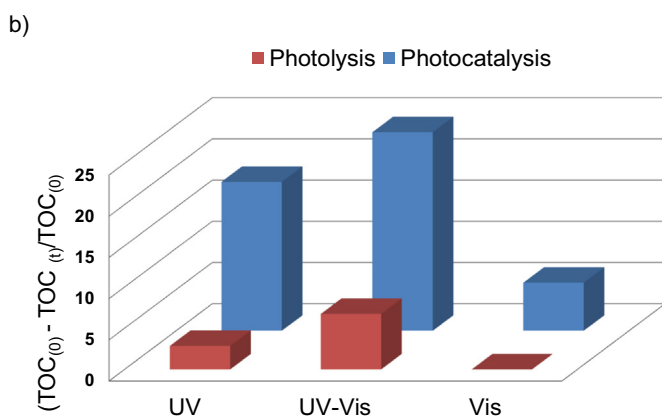
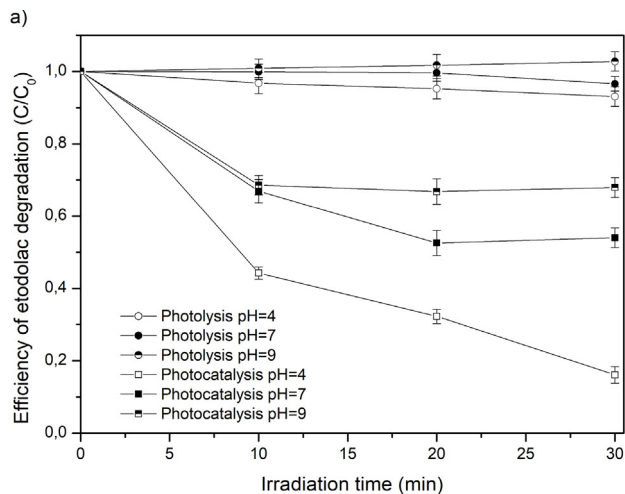
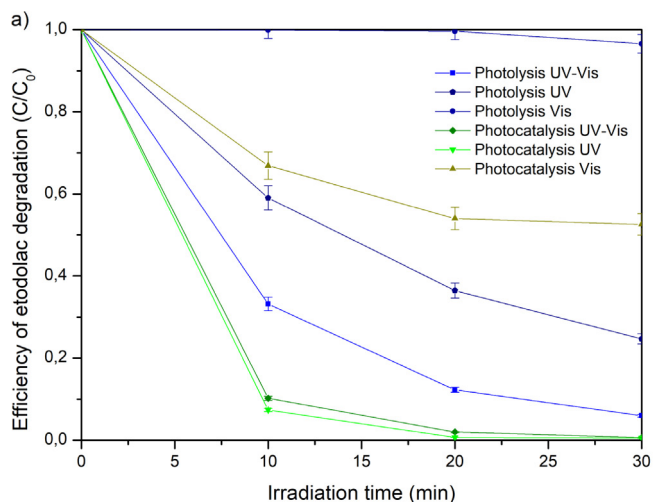


Fig. 7. The efficiency of etodolac degradation in photolysis and photocatalytic reaction under Vis, UV and UV-Vis light irradiation (a) and total organic carbon reduction (TOC) by photolysis and photocatalysis in the presence of Vis, UV and UV-Vis light (b). Experimental conditions: etodolac initial concentration $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, photocatalyst loading $m = 0.05 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 300 W xenon lamp.

The stability of etodolac in the dark reaction was analyzed at 20 °C at pH 4, 7, and 9. These pHs are usually considered environmentally relevant (Valenti et al., 2009). There was no degradation of etodolac observed after 1 h of mixing. The influence of initial pH in the range of 4 to 9 on the etodolac photocatalytic degradation was studied, and the results are presented in Fig. 9.

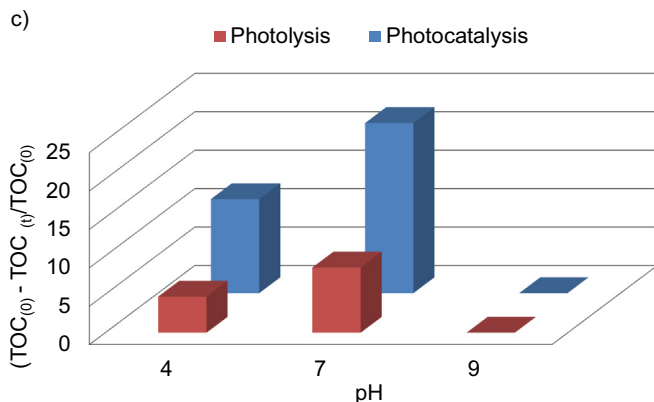


Fig. 9. The effect of initial pH on the etodolac removal under Vis light (a) under UV light (b) and the TOC removal fraction as a function of pH for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ under UV light irradiation (c).

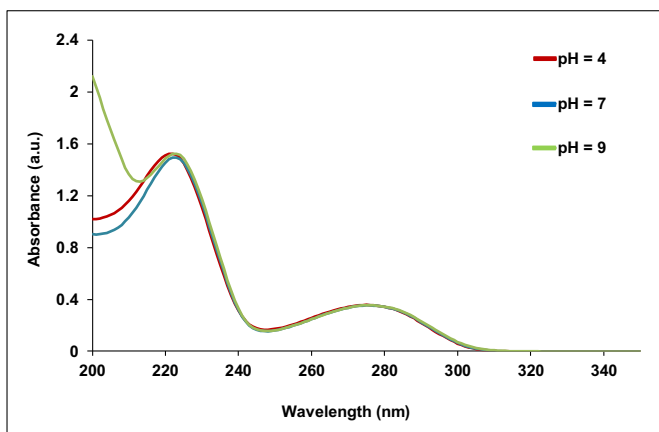


Fig. 8. UV-Vis spectra of etodolac at different pH values.

It was observed that a pH above 4 and below 7 facilitated the etodolac removal. Under visible light, the highest efficiency of etodolac degradation was observed at pH = 4. After 30 min of irradiation, about 7% and 84% of etodolac were removed in photolytic and photocatalytic reactions, respectively (see in Fig. 9a).

The highest photodegradation of etodolac was noticed at a pH of 4 and 7 in the presence of UV light, as shown in Fig. 9b. The photolytic removal of etodolac was 58% at pH = 4 and 78% at a pH of 7 during 30 min of irradiation. At the same time, after 20 min of irradiation, the photocatalytic performance at pH = 4 was 97% and increased to 100% at

pH = 7. However, as the pH value further increased to 9, the photocatalytic activity decreased due to the quenching effect of carbonates under alkaline conditions. The presence of CO_3^{2-} and HCO_3^- presence results in adsorption and inorganic layer formation on the photocatalyst surface, and therefore hindering adsorption of other species (Farner Budarz et al., 2017; Guillard et al., 2005). Moreover, carbonate anions could act as scavengers of the generated hydroxyl radicals, which reacts with the active species produced in the photocatalytic reaction and reduce the photocatalytic performance (Zhang et al., 2015). Scavenging of photogenerated hydroxyl radicals may especially explain almost full inhibition of TOC removal at alkaline conditions, as shown in Fig. 9c. Finally, at pH = 9 both etodolac and the surface of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II magnetic photocatalyst are expected to be negatively charged, which should promote their repulsion through electrostatic interactions.

Etodolac is a weakly acidic pharmaceutical agent having a pK_a of 4.65. Its solubility depends on the pH of the aqueous phase and increases significantly above the pK_a value. The pH of isoelectric point (pH_{IEP}) for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II was about 4.7, as shown in Fig. S5 in the Supporting materials. The photocatalyst surface was positively charged at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ and negatively charged at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$. At acidic conditions below pH_{IEP} , the photocatalyst was positively charged and was facilitated for the attraction of electron-rich aromatic nucleus or the oxygens of the etodolac molecule. The higher stability of suspension was noticed at pH above 6 and below 4. In this regard, the highest efficiency of etodolac removal was observed at pH above pK_a value and below 7.

The most active in the reaction of etodolac degradation photocatalyst $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II was selected for the reusability studies. In order to examine the photocatalytic effectiveness of the magnetic photocatalyst after its recovery, the six subsequent cycles were carried out, as can be seen in Fig. 10. At the end of each run of etodolac degradation, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II nanoparticles were separated from reaction slurry by an external magnetic field and then treated etodolac solution was discharged. Afterward, the separated photocatalyst was reused without any treatment. High efficiency of photocatalytic degradation was maintained after six subsequent cycles, without any loss in etodolac degradation and photomineralization. Mean TOC reduction $\text{TOC}_0\text{-TOC}_t/\text{TOC}_0$ for each cycle amounted to 0.62 ± 0.05 .

3.3. Degradation mechanism and pathway

To verify the mechanism of photocatalytic activity the fluorescence spectra analysis of 3 mM terephthalic acid (TA) solution under UV-Vis was performed. A fluorescent product of TA photocatalytic reaction with $\cdot\text{OH}$ is 2-hydroxyterephthalic acid (2-HTA), which emits fluorescence at 426 nm, as shown in Fig. S6 in the Supporting materials. There was no peak observed for the TA before irradiation indicating that fluorescence was linked only to the 2-HTA presence. The characteristic fluorescence of 2-HTA increased with the irradiation time, suggesting that the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst can produce $\cdot\text{OH}$ under UV-Vis irradiation.

Furthermore, to provide insight into the mechanism of etodolac removal, oxidative species participating in the photocatalytic reaction have been investigated by reference experiments in the presence of scavengers. Photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II in reaction of etodolac degradation in the presence of tert-butanol (hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) scavenger), benzoquinone (superoxide radical anion ($\cdot\text{O}_2^-$) scavenger), ammonium oxalate (hole (h^+) scavenger) and silver nitrate (electron (e^-) scavenger) are presented in Fig. 11. The etodolac photocatalytic degradation determined without scavengers served as a reference sample.

The introduction of t-BuOH trapping the photogenerated hydroxyl radicals had little effect on the efficiency of etodolac degradation and its mineralization. The photocatalytic performance was significantly

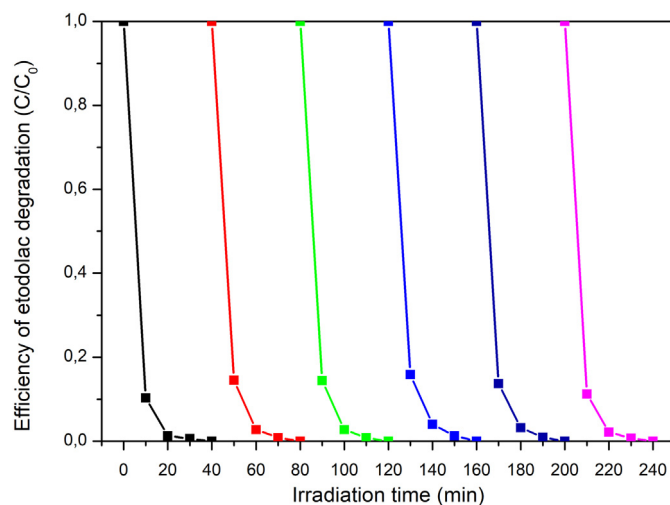


Fig. 10. The efficiency of etodolac degradation in the presence of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst measured in the six subsequent cycles of degradation.

suppressed in the presence of benzoquinone, indicating that $\cdot\text{O}_2^-$ plays an important role in photodegradation or competes with the potential active species involved in the degradation process. In the presence of ammonium oxalate, which was introduced as the scavenger of photogenerated holes (h^+), the photodegradation reaction was suppressed by 10%, suggesting that h^+ also played a role in the degradation of etodolac. The 2-times lower mineralization measured as TOC inhibition efficiency was observed for the photoreaction proceeded with the addition of $\cdot\text{O}_2^-$ scavenger and h^+ scavenger.

To further study the photocatalytic degradation mechanism, the HPLC/MS analyses of photooxidation and photodegradation products were performed.

The initial steps of etodolac photolysis in the presence of UV-A, UV-B or sunlight irradiation reported by Passananti et al. suggest the generation of two main photoproducts in the form of spiro (product 3) and lactam (product 4) compounds, respectively (Guzela et al., 2019). As presented in Fig. 12, the transformation of etodolac is initiated by reactive oxygen species attack on the C2-C3 bond of pyrrole ring in the excited molecule, which is also characteristic for the oxidation of indoles in other processes (Xu et al., 2019; McClay et al., 2005; Ilesca et al., 2005). Obtained radical intermediate should further undergo series of spontaneous rearrangements to possibly give products 2, 3 and 4,

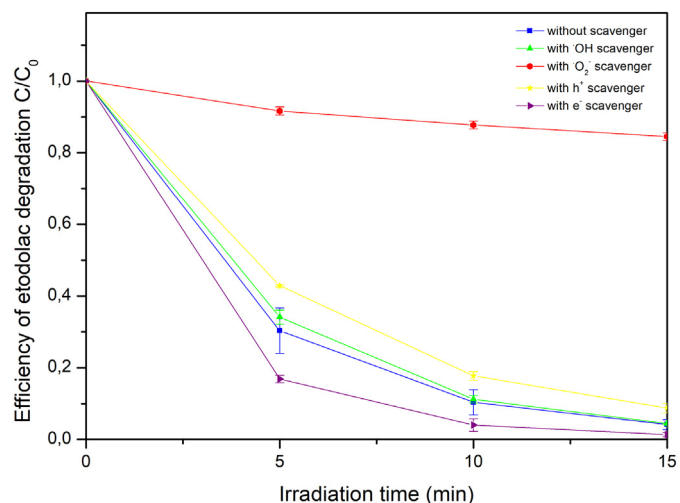


Fig. 11. Photocatalytic degradation of etodolac for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst in the presence of e^- , h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$, and $\cdot\text{OH}$ scavengers.

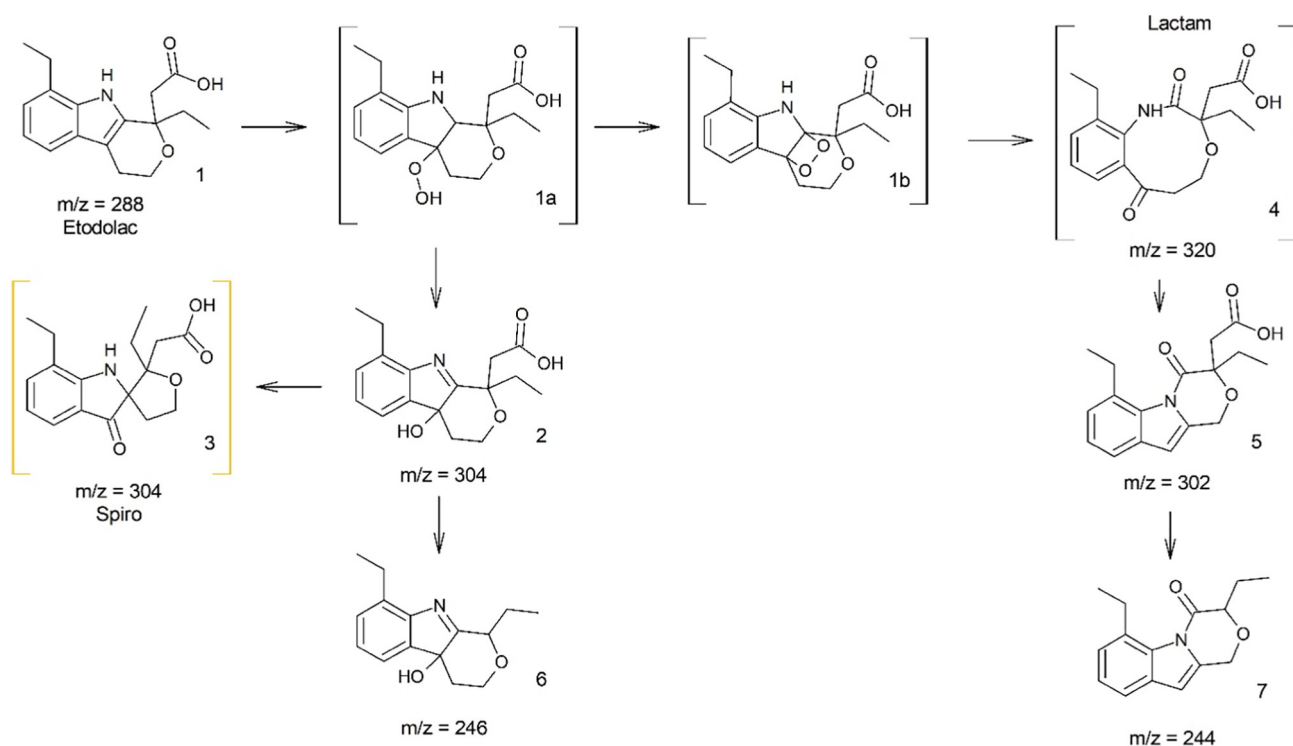


Fig. 12. The proposed mechanism of initial etodolac photodegradation under UV-Vis.

from which 3 and 4 were identified as main stable derivatives, with $m/z = 304$ and 320, respectively.

The compound with $m/z = 304$ was observed for both photolytic and photocatalytic processes. Moreover, in the presence of $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ _650_II photocatalyst, an additional signal with $m/z = 302$ was found, which can be the product of compound 4 dehydration, marked as 5. The analogical process was already observed by Afsah et al. in their study on the reactivity of dibenzo-azonines (Afsah et al., 2015), where compounds similar to lactam 4 underwent cyclodehydration under the Schmidt reaction conditions (NH_3/H^+). The formation of both possible byproducts during the photocatalytic process corresponds well with the observed role of $\cdot O_2^-$ species in the degradation of etodolac and suggested formation of hydroperoxide 1a after initial oxygen addition to the double bond of the pyrrole ring of etodolac (compound 1). According to literature, a spiro derivative 3 with $m/z = 304$ should absorb UV light with a maxima at 225 nm and 255 nm (Passananti et al., 2015). In this study, no similar compound was observed. Instead, the formation of a derivative 2 with three maxima at 215 nm, 256 nm, and 292 nm was detected. Since compound 2 is presented as a parent for a spiro, it is suggested that it was mainly observed as $m/z = 304$ compounds. Stabilization of a structure 2 occurred

due to a lack of mineral acid catalyst, which was required to perform the described transformation in a quantitative yield, as described by Mateo and co-workers (Mateo et al., 1996). Therefore, the formation of compound 2 as the main oxidation product of photocatalytic degradation was observed.

Both compounds 2 and 5 can later undergo $-CH_2-COOH$ detachment to form compounds with $m/z = 246$ and $m/z = 244$, derivatives 6 and 7, respectively. Product 6 was observed on the MS spectrum mainly during the photocatalytic process, while the formation of compound 7 was found mostly during the photolysis of ETD in acidic conditions. The transformation was based on a hydroxyl attack on α -carbon, relative to carboxyl moiety, which was also found to be promoted in the presence of $\cdot OH$ radicals in citric acid (CA) oxidation (Zeldes and Livingston, 1971; Meichtry et al., 2011).

Further, compounds 6 and 7 can undergo breaking of hydropyran ring. This results in the formation of 7-ethyl-tryptophol derivative (structure 8 in Fig. 13) or other indolic compounds, together with corresponding ketones as byproducts.

Indeed mainly at acidic conditions, spontaneous formation of a compound with broad single absorption maximum at 274 nm was observed, which corresponds to 2-butanone (Lee et al., 1988; Schütze and

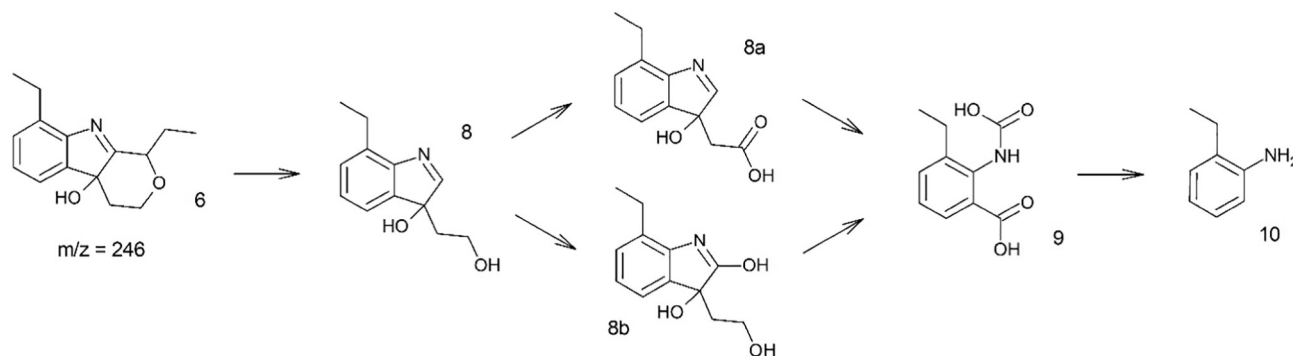


Fig. 13. The suggested further steps of etodolac degradation under UV-Vis.



Herrmann, 2004). Its formation was additionally promoted under visible light irradiation, what's shown in Fig. S7 in the Supporting materials, suggesting that similar transformation could be crucial for increased TOC removal under the UV-Vis spectrum, rather than UV only.

The presence of 2-butanone was mainly found in photolytic degradation at pH = 4, while during the photocatalytic process the compound quickly disappeared, suggesting its further efficient mineralization. It can be reasoned that photocatalyst presence can promote similar process to photolysis but with more efficiency, either through formation of reactive oxygen species ($\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$) as well as positively charged states of TiO_2 by h^+ trapping on the surface or because of Lewis-acidic active sites, that are characteristic for anatase structure (Pérez-López et al., 2018; Martra, 2000). The involvement of ROS and photogenerated holes in the mechanism of etodolac degradation was confirmed, since the significant effect of h^+ and $\bullet\text{O}_2^-$ scavenging on TOC removal was observed.

Furthermore, the Mott-Schottky analysis was performed to determine the location of flat band energy (E_{fb}) by measuring the space charge region capacitance (C_{sc}) at electrode/electrolyte interface, according to Eq. (1).

$$C_{sc} = -\frac{1}{Z''\omega} \quad (1)$$

C_{sc} – capacitance of the space charge region, Z'' – imaginary impedance, ω – angular frequency.

Model Mott-Schottky plots of the $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II sample are presented in Fig. S8 in the Supporting materials. The capacitance of the space charge region was calculated for three different frequencies, resulting in three different values of E_{fb} . The differences in Mott-Schottky plots for various data series are observed due to the electrode porosity and increasing faradaic current influence on the current distribution at low-frequencies (Scribner, 1990).

The Mott-Schottky plots indicated that the analyzed photocatalyst acts as the p-type semiconductor. The flat band potential of photocatalyst was estimated at 1.7 V vs. Ag/AgCl (0.1 M KCl), therefore

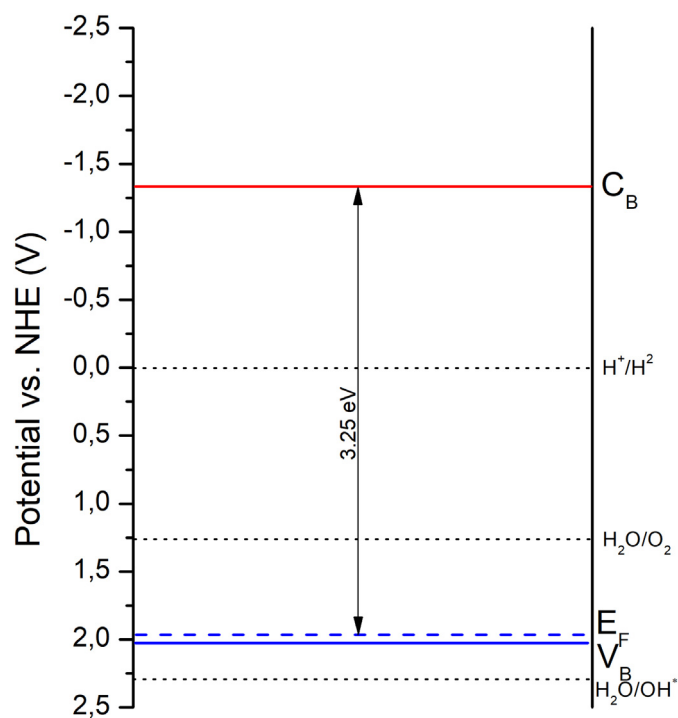


Fig. 14. Schematic representation of the energy positions of the conduction band (C_B) and flat band energy (E_F) with corresponding valence band (V_B) of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst.

for the p-type material, the valence band edge is expected to be placed slightly lower to its flat band potential (Babu et al., 2014). The position of conductive band edge was estimated as the difference between the flat band edge position (1.7 V vs. Ag/AgCl (0.1 M KCl), equal to 1.988 V vs. NHE) and the band gap value E_g (3.25 eV) and amounted -1.212 V vs. NHE. Fig. 14 shows the proposed value of the conductive band edge (C_B) and the respective position of the flat band (E_F) with corresponding energy of valence band edge (V_B). According to the estimated results of C_B and V_B position, the examined photocatalyst can efficiently oxidize H_2O into oxygen and reduce oxygen particles into superoxide radicals. The presented results correspond with the photocatalytic analysis conducted in the presence of reactive oxygen species scavengers, where the photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ _650_II photocatalyst was significantly suppressed in the presence of $\bullet\text{O}_2^-$ scavenger.

Although TiO_2 is widely considered to be an n-type semiconductor, p-type semiconductor of TiO_2 was already reported (Nowotny et al., 2010; Conrado et al., 2013). Acceptor dopants, such as cations with a lower valence than Ti^{4+} , can act as acceptors of electrons and shift the n-type to p-type transition. P-type behavior of TiO_2 -based photocatalysts may result from the formation of titanium vacancies (acceptor-type defects). Kaariainen et al. obtained p-n junction in TiO_2 between p-type anatase and n-type rutile. The polycrystalline materials revealed enhanced photocatalytic performance compared to the n-type TiO_2 , which indicates that superior photoactivity results from the formation of p-n heterojunction (Conrado et al., 2013).

4. Conclusions

In summary, the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ magnetic photocatalysts were synthesized successfully and used for the first time in the photodegradation of etodolac. This study provides new insight into the application of heterogeneous photocatalysis, where pollutants are chemically oxidized by nonselective free radical species, for degradation of xenobiotics under simulated solar light.

The significant enhancement of photocatalytic activity can be attributed to the p-n junction in TiO_2 of the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ _650_II composite material. The trapping experiments revealed that h^+ , $\bullet\text{O}_2^-$, and $\bullet\text{OH}$ were ROS involved in ETD photocatalytic degradation. The PL spectra analysis showed the lower intensity for $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ magnetic photocatalysts than for pure TiO_2 _400, which indicates lower electron-hole recombination rate and higher photocatalytic activity. The photocatalytic tests in the presence of ROS scavengers as well as the Mott-Schottky analysis confirmed that the studied magnetic photocatalyst can efficiently oxidize H_2O into oxygen and reduce oxygen particles into superoxide radicals.

The effect of irradiation range on the ability to reduce etodolac concentration in photolysis and photocatalytic degradation was confirmed. There was no progress observed in etodolac photolytic degradation under Vis light irradiation.

The highest efficiency of etodolac removal was observed at pH above the pKa value of etodolac and below pH = 7 under UV and UV-Vis light. Compared with photolysis, the degradation of etodolac in the presence of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysts was markedly improved under UV and visible light. After 20 min of irradiation, about 100% of etodolac was decomposed. Based on HPLC/DAD and HPLC/MS analysis six intermediates were determined both in photolysis and photocatalytic reaction and the degradation pathway of photodegradation was proposed.

Funding

The research was financially supported by Polish National Science Centre (Grant No. NCN 2018/30/E/ST5/00845).



CRediT authorship contribution statement

Eryka Mrotek: Formal analysis, Resources, Investigation, Writing - review & editing. **Szymon Dudziak:** Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **Izabela Malinowska:** Resources, Investigation, Writing - review & editing. **Daniel Pelczarski:** Investigation. **Zuzanna Ryżyńska:** Investigation. **Anna Zielińska-Jurek:** Conceptualization, Methodology, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This research was financially supported by the Polish National Science Centre, grant no. NCN 2016/23/D/ST5/01021 and Polish Ministry of Science and Higher Education grant no. 0525/E-359/STYP/13/2018 Scholarships for outstanding young scientists. We also acknowledge Piotr Jan Jurek for graphical abstract design and drawing.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138167>.

References

- Abdel-Wahab, A.M., Al-Shirbini, A.S., Mohamed, O., Nasr, O., 2017. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 347, 186–198.
- Afsah, E.M., Fadda, A.A., Bondock, S., Hammouda, M.M., 2015. *Zeitschrift Fur Naturforsch, Sect. B Journal of Chemical Sciences* 70, 385–391.
- Amtout, A., Leonelli, R., 1995. *Phys. Rev. B* 51, 6842.
- Babu, R., Kelkar, S., Kashid, V., Achary, S., Salunke, H., Gupta, N., 2014. *RSC Adv.* 4, 33435–33445.
- Brooks, D.R., Jamali, F., 1994. *Etodolac clinical pharmacokinetics. Clin. Pharmacokinet.* 26, 259–274.
- Conrado, J., Fresno, F., Hernandez-Alonso, M., Portela, R., 2013. *Green Energy and Technology*. Springer.
- Farner Budarz, J., Turolla, A., Piasecki, A.F., Bottero, J.Y., Antonelli, M., Wiesner, M.R., 2017. *Langmuir* 33, 2770.
- Folli, A., Pochar, I., Nonat, A., Jakobsen, U.H., Shepherd, A.M., Macphee, D.E., 2010. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 3360–3369.
- Gadade, D., Pekamwar, S., Lahoti, S.R., Patil, S.D., Sarode, M.C., 2017. *Marmara Pharmaceutical Journal* 21, 78–88.
- Gambarotti, C., Melone, L., Punta, C., 2012. *Semiconductors in Organic Photosynthesis, Artificial Photosynthesis February 24th*.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., Herrmann, J.-M., 2005. *International Journal of Photoenergy* 7, 1.
- Guzela, E.Y., Cevika, F., Daglioglu, N., 2019. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 25, 1980–1995.
- Hoshina, K., Horiyama, S., Matsunaga, H., Haginaka, J., 2011. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 55, 916–922.
- Howard, P.H., Muir, D.C.G., 2011. *Environmental Science & Technology* 45, 6938–6946.
- Iesce, M., Cermola, F., Temussi, F., 2005. *Curr. Org. Chem.* 9, 109–139.
- Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., 2018. *J. Environ. Manag.* 219, 189–207.
- Kurian, J., Mathew, M.J., 2018. *J. Magn. Magn. Mater.* 451, 121.
- Lee, Y.J., Padula, J., Lee, H., 1988. *J. Pharm. Sci.* 60, 1193–1196.
- Lee, S.A., Choo, K.H., Lee, C.H., Lee, H.I., Hyeon, T., Choi, W., Kwon, H.H., 2001. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1712–1719.
- Lee, J.S., Cha, J.M., Yoon, H.Y., Lee, J.K., Kim, Y.K., 2015. *Sci. Rep.* 5.
- Liu, Y., Tourbin, M., Lachaize, S., Guiraud, P., 2013. *Chemosphere* 92, 681–687.
- Mansour, S.A., 2019. *Ceram. Int.* 45, 2893–2898.
- Martra, G., 2000. *Applied Catalysis A. General* 200, 275–285.
- Mascolo, M.C., Pei, Y., Ring, T.A., 2013. *Materials* 6, 5549.
- Mateo, C.A., Urrutia, A., Rodríguez, J.G., Fonseca, I., Cano, F.H., 1996. *J. Org. Chem.* 61, 810–812.
- Mathew, S., Kumar Prasad, A., Benoy, T., 2012. *J. Fluoresc.* 22, 1563–1569.
- McClay, K., Boss, C., Keresztes, I., Steffan, R.J., 2005. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 5476–5483.
- Meichtry, J.M., Quici, N., Mailhot, G., Litter, M.I., 2011. *Applied Catalysis B Environmental* 102, 555–562.
- Meng, X., Zhuang, Y., Tang, H., Lu, C., 2018. *J. Alloys Compd.* 761, 15–23.
- Mishra, Priti, Patnaik, Sulagna, Parida, Kulamani, 2019. *Catalysis Science & Technology* <https://doi.org/10.1039/C8CY02462F>.
- Mozaffari, M., Eghbali Arani, M., Amighian, J., 2010. *J. Magn. Magn. Mater.* 322, 3240.
- Nowotny, M., Bogdanoff, P., Dittrich, T., Fiechter, S., Fujishima, A., Tributsch, H., 2010. *Mater. Lett.* 64, 928–930.
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M.J., 2001. *J. Catal.* 203, 82–86.
- Ohtani, B., 2010. *J. Photochem Photobiol C: Photochem Rev* 11, 157–178.
- Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S., 1997. *J. Phys. Chem. B* 5647, 3746–3752.
- Passananti, M., Lavorgna, M., Iesce, M.R., DellaGreca, M., Brigante, M., Criscuolo, E., Cermola, F., Isidori, M., 2015. *Sci. Total Environ.* 518–519, 258–265.
- Pérez-López, G., Ramírez-López, R., Viveros, T., 2018. *Catal. Today* 305, 182–191.
- Porter, J.F., Li, Y.G., Chan, C.K., 1995. *J. Mater. Sci.* 34, 1523.
- Saxena, D., Damale, S., Datar, A., 2016. *Int J Pharm Pharm Sci* 8, 127–135.
- Schütze, M., Herrmann, H., 2004. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 965–971.
- Scribner, L.L., 1990. *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*. ASTM International.
- Shanmugavani, A., Kalai Selvan, R., Layek, S., Sanjeeviraja, C., 2014. *J. Magn. Magn. Mater.* 354, 363.
- Tang, H., Levy, F., Berger, H., Schmid, P.E., 1995. *Phys. Rev. B* 52, 7771.
- Tehrani, F.S., Daadmehar, V., Rezakhani, A.T., Akbarnejad, R.H., Gholipour, S., 2012. *J. Supercond. Nov. Magn.* 25, 2443–2455.
- Teimouri, M., Husain, S.W., Saber-Tehrani, M., Aberoomand-Azar, P., 2019. *Sep. Sci. Technol.* 54.
- Temussi, F., Cermola, F., DellaGreca, M., Iesce, M.R., Passananti, P., Previtiera, L., Zarrelli, A., 2011. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 56, 678–683.
- Tomita, K., Kawano, M., 1993. *Rep. Fac. Sci. Kagoshima Univ* 26, 1–16.
- Valenti, T.W., Perez-Hurtado, P., Chambliss, C.K., Brooks, B.W., 2009. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2685–2694.
- Watanabe, H., Tamura, I., Abe, R., Takanobu, H., Nakamura, A., Suzuki, T., Hirose, A., Nishimura, T., Tatarazako, N., 2016. *Environ. Toxicol. Chem.* 35, 996–1006.
- Xu, J., Liang, L., Zheng, H., Chi, Y.R., Tong, R., 2019. *Nat. Commun.* 10, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12768-4>.
- Yao, C., Zeng, Q., Goya, G.F., Torres, T., Liu, J., Wu, H., Ge, M., Zeng, Y., Wang, Y., Jiang, J.Z., 2007. *J. Phys. Chem. C* 111, 12274.
- Zeldes, H., Livingston, R., 1971. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1082–1085.
- Zhang, Q., Gao, L., Guo, J., 2000. *Appl. Catal. B Environ.* 26, 207.
- Zhang, G., He, X., Nadagouda, M.N., O'Shea, K.E., Dionysiou, D.D., 2015. *Water Res.* 73, 353.
- Zhu, Y., Ding, C., Ma, G., Du, Z., 1998. *J. Solid State Chem.* 139, 124–127.
- Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Dudziak, S., Wolak, I., Sobczak, Z., Klimczuk, T., Nowaczyk, G., Hupka, J., 2017a. *Catalysts* 7, 360.
- Zielińska-Jurek, A., Bielan, Z., Wysocka, I., Strychalska, J., Janczarek, M., Klimczuk, T., 2017b. *J. Environ. Manag.* 195, 157–165.

Problematyka z zakresu nauk o środowisku – przegląd i badania

Problematyka z zakresu nauk o środowisku – przegląd i badania

Redakcja:
Mariola Janiszewska

Lublin 2019

**Wydawnictwo Naukowe TYGIEL składa serdecznie podziękowania
dla zespołu Recenzentów za zaangażowanie w dokonane recenzje
oraz merytoryczne wskazówki dla Autorów.**

Recenzentami niniejszej monografii byli:

- dr hab. inż. Jacek Czerwiński, prof. PL
- dr hab. inż. Jacek Kapica, prof. UP
- dr hab. Mariola Andrejko
- dr hab. Marzena Brodowska
- dr hab. inż. Zbigniew Grudziński
- dr Artur Banach
- dr n. farm. Anna Biernasiuk
- dr Izabela Kot
- dr Justyna Kujawska
- dr Agnieszka Kuźniar
- dr inż. Michał Marzec
- dr Anna Mazurek-Kusiak
- dr n. med. Łukasz Pilarz
- dr Anna Pytlak
- dr inż. Rafał Sochaczewski
- dr inż. Zbigniew Suchorab
- dr Iwona Wertel
- dr inż. Marcin K. Widomski
- dr inż. Wioletta Wróblewska

Wszystkie opublikowane rozdziały otrzymały pozytywne recenzje.

Skład i łamanie:
Monika Maciąg
Ewelina Chodźko

Projekt okładki:
Marcin Szklarczyk

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ISBN 978-83-65932-93-8

Wydawca:
Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.
ul. Głowackiego 35/341, 20-060 Lublin
www.wydawnictwo-tygiel.pl



Synteza i charakterystyka nanokompozytów TiO₂ o właściwościach magnetycznych do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej

1. Wprowadzenie

Tlenek tytanu(IV) należy do tlenków metali przejściowych, jest najbardziej rozpowszechnionym i najtrwalszym związkiem tytanu. Występuje w przyrodzie w postaci minerałów: tetragonalnego rutylu i anatazu oraz rombowego brukitu. TiO₂ jest szeroko stosowany w przemyśle farb i lakierów, tworzyw sztucznych, włókien syntetycznych jako biały pigment pod nazwą biel tytanowa. Jest związkiem nietoksycznym, stabilnym w szerokim zakresie pH oraz relatywnie tanim. Pomimo że większość parametrów fizyko-chemicznych dotyczy TiO₂ niezależnie od wielkości cząstek, istnieją specyficzne właściwości, które wykazują jedynie cząstki w skali nano, szczególnie o wielkości od kilku do kilkunastu nanometrów. Obniżenie kąta zwilżania poniżej 5° dla powierzchni impregnowanej nanocząstkami TiO₂ tzw. superhydrofilowość powierzchni czy zdolność generowania reaktywnych form tlenu indukowana promieniowaniem elektromagnetycznym decydują o zastosowaniu nano-TiO₂ w inżynierii materiałowej, a w szczególności fotokatalizie heterogenicznej [1].

Fotokataliza (zgodnie z definicją podaną przez IUPAC) jest reakcją, która polega na absorpcji światła przez fotokatalizator lub substrat, natomiast fotokatalizator to substancja, która umożliwia reakcję w obecności światła i nie zużywa się w jej trakcie. Termin „heterogeniczna” oznacza, że reakcja katalizowana zachodzi na granicy faz pomiędzy ciałem stałym i gazową lub ciekłą mieszaniną reagentów. W procesie fotokatalizacyjnym najczęściej wykorzystywane są tlenki metali przejściowych typu „n”, takie jak: ZnO, ZrO₂, WO₃ czy TiO₂. Spośród nich to TiO₂ wykazuje najwyższą aktywność w reakcjach degradacji związków organicznych i jest obecnie najczęściej stosowanym fotokatalizatorem.

2. Podstawy procesu fotokatalizy

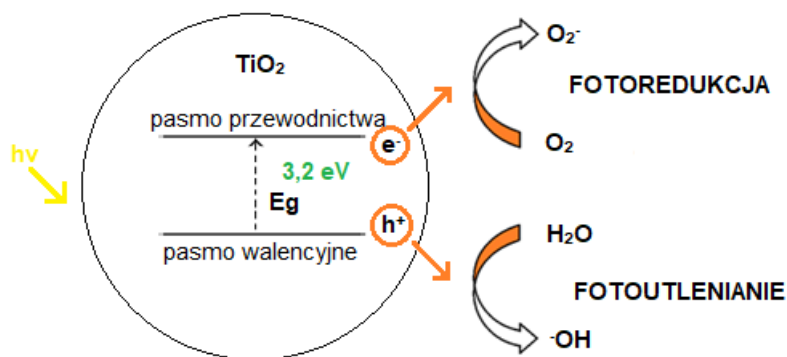
Zgodnie z pasmową teorią ciała stałego, półprzewodniki wykazują pasmową strukturę – występuje w nich niskoenergetyczne pasmo walencyjne, wysokoenergetyczne pasmo przewodnictwa i rozdzielająca je przerwa energetyczna nazywana pasmem wzbronionym. Podczas naświetlania fotokatalizatora, w wyniku absorpcji kwantu promieniowania o energii przekraczającej energię pasma wzbronionego, cząsteczka fotokatalizatora ulega wzbudzeniu. W przypadku tlenku tytanu(IV) szerokość pasma

¹ im.izabela.malinowska@gmail.com, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, www.pg.gda.pl.

² s160122@student.pg.edu.pl, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, www.pg.gda.pl.

³ annjurek@pg.edu.pl, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, www.pg.gda.pl.

wzbronionego wynosi około 3,2 eV, co oznacza, że do wzbudzenia cząsteczki TiO_2 potrzebna jest fala elektromagnetyczna niosąca co najmniej taką energię [2]. Wybity z pasma walencyjnego elektron zostaje przeniesiony do pasma przewodnictwa. W miejscu wybitego elektronu w paśmie walencyjnym powstaje luka elektronowa (tzw. dziura elektronowa), czyli nieobsadzony poziom energetyczny, zachowujący się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego. Powstałe nośniki ładunków mogą migrować na powierzchnię fotokatalizatora i brać udział w reakcjach utleniania i redukcji związków chemicznych zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika. W przypadku reakcji wzbudzonych elektronów z zaadsorbowanym tlenem oraz luk elektro-
nowych z cząsteczkami wody powstają reaktywne formy tlenu (ROS z ang. *Reactive Oxygen Species*), takie jak: rodniki hydroksylowe, nadtlenkowe, anionorodniki tlenowe i tlen singletowy [3]. Reaktywne formy tlenu charakteryzują się wysokimi potencjałami utleniającymi, przez co są w stanie efektywnie utleniać związki organiczne niepodatne na rozkład biologiczny do prostych związków – tlenku węgla(IV) i wody. Schematycznie proces fotokatalityczny zachodzący w obecności TiO_2 został przedstawiony na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat procesu fotokatalitycznego zachodzącego na powierzchni TiO_2 [opracowanie własne]

3. Wyzwania technologiczne związane z zastosowaniem TiO_2 w procesie fotokatalitycznym

W porównaniu z innymi fotokatalizatorami półprzewodnikowymi TiO_2 jest najbardziej obiecującym materiałem, jednak jego zastosowanie w procesie fotokatalitycznym jest utrudnione ze względu na kilka specyficznych właściwości. Odmiany polimorficzne TiO_2 charakteryzują się szerokością przerwy wzbronionej wynoszącej około 3,2 eV [4]. Wymusza to wzbudzenie cząsteczki fotokatalizatora falą elektromagnetyczną o długości co najmniej 388 nm. Światło z zakresu UV stanowi jedynie od 3 do 5% zakresu widma promieniowania słonecznego, co w procesie technologicznym generuje konieczność stosowania lamp UV do aktywacji fotokatalizatora. Ponadto w cząsteczce TiO_2 zachodzi szybka rekombinacja fotowzbudzonych nośników ładunków, co znacznie zmniejsza wydajność reakcji fotokatalitycznej [5]. W celu zwiększenia efektywnego wykorzystania światła słonecznego w procesach fotokatalitycznych i zmniejszenia stopnia rekombinacji nośników ładunku stosuje się domieszkowanie

TiO₂ niemetalami oraz modyfikację powierzchni fotokatalizatora za pomocą metali przejściowych.

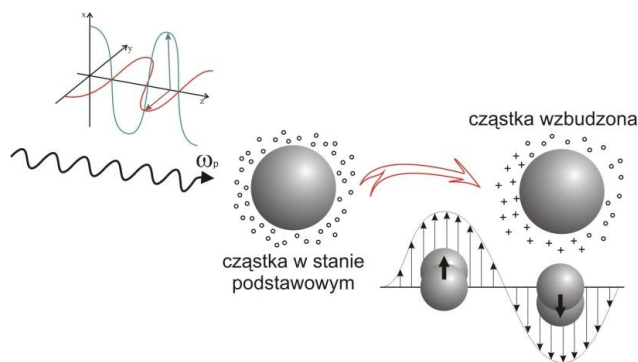
Kolejnym istotnym aspektem związanym z zastosowaniem TiO₂ do oczyszczania wód i ścieków jest separacja fotokatalizatora z zawiesiny reakcyjnej w celu ponownego wykorzystania. Do stosowanych obecnie metod można zaklasyfikować metody sedimentacji, koagulacji czy ultrafiltracji [6], które często okazują się być mało skuteczne ze względu na obecność ultradrobnych cząstek w cieczy nad osadem, bądź generują zbyt wysokie koszty separacji. Spośród proponowanych rozwiązań można wymienić także immobilizację TiO₂ na nośniku stałym, np. ceramice, węgłu aktywowanym, zeolicie, co prowadzi jednak do redukcji powierzchni właściwej fotokatalizatora. Ponadto warstwa fotokatalizatora jest nietrwała i ulega zniszczeniu w trakcie kolejnych reakcji fotokatalitycznych, a osadzające się na niej produkty pośrednie degradacji znacząco zmniejszają aktywność fotokatalityczną. W tym odniesieniu, obiecującym rozwiązaniem jest osadzenie fotokatalitycznej warstwy TiO₂ na powierzchni rdzenia magnetycznego, co umożliwi proste i efektywne odseparowanie cząstek fotokatalizatora z zawiesiny reakcyjnej po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego [7].

4. Modyfikacja powierzchni fotokatalizatora cząstkami metali przejściowych

Jedną z metod aktywacji TiO₂ w szerszym zakresie spektrum promieniowania elektromagnetycznego oraz zwiększenia stopnia separacji nośników ładunku jest modyfikacja powierzchni fotokatalizatora za pomocą cząstek metali przejściowych, w szczególności nanocząstek metali szlachetnych [8], takich jak: platyna (Pt) czy pallad (Pd). Nanocząstki metali szlachetnych (ang. *plasmonic metal nanoparticles*, NPs) mogą zostać osadzone na powierzchni fotokatalizatora metodą sonochemiczną [9], metodami fotochemicznymi [10] lub metodą chemicznej redukcji [11]. Wielkość i zawartość cząstek metali szlachetnych na powierzchni TiO₂ są istotnymi czynnikami, które mogą wpływać na aktywność fotokatalizatora. W przypadku dużej zawartości cząstek metali na powierzchni fotokatalizatora może dojść do zablokowania centrów aktywnych oraz zmniejszenia drogi przenoszenia ładunków, co może prowadzić do wzrostu stopnia rekombinacji elektronów z lukami elektronowymi [12]. Negatywny efekt modyfikacji powierzchni fotokatalizatora cząstkami metali szlachetnych jest widoczny w przypadku przekroczenia optymalnej ilości 1% wagowego metalu w stosunku do masy fotokatalizatora [13]. Również zbyt mała zawartość cząstek metalu szlachetnego nie gwarantuje aktywacji TiO₂, ze względu na zbyt małą powierzchnię kontaktu elektrycznego potrzebnego do efektywnej wymiany ładunków.

Wpływ NPs na aktywność fotokatalityczną TiO₂ może przejawiać się na kilka sposobów. Czysty TiO₂ wykazuje silną absorpcję promieniowania elektromagnetycznego w zakresie poniżej 400 nm, skutkującą przeniesieniem ładunku z pasma walencyjnego (tworzonego zazwyczaj przez orbitale 2p anionów tlenowych) do pasma przewodnictwa (tworzonego przez orbitale 3d kationów Ti⁴⁺) [14]. Widma reflektancji TiO₂ z dodatkiem NPs (Pt, Au oraz Pd) wskazują na występowanie przesunięcia batochromowego, czyli zwiększenia absorpcji w kierunku wyższych długości fali [12]. Nanocząstki metali wykazują zdolność do absorbowania promieniowania z zakresu widzialnego, który odpowiada długościom fali powyżej 400 nm. Jest to spowodowane występowaniem zlokalizowanego rezonansu plazmonu powierzchniowego (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR), czyli drgań oscylacyjnych gęstości

swobodnych elektronów. LSPR występuje, jeżeli na elektrony z pasma przewodnictwa metalu oddziałuje pole elektromagnetyczne, które wprawia elektrony w drgania, patrz rysunek 2. Po jednej stronie nanocząstki tworzy się ładunek ujemny (chmura elektronowa), natomiast po drugiej stronie – ładunek dodatni [15]. Oscylujące naprzemiennie ładunki emitują fale elektromagnetyczne, które sprzyjają wzbudzeniu większej ilości elektronów i dziur, a także podnoszą temperaturę ośrodka, zwiększając szybkość zachodzących reakcji. Występowanie LSPR powoduje również transfer elektronu ze wzbudzonej cząstki metalu szlachetnego do pasma przewodnictwa tlenku tytanu(IV). W przypadku platyny stwierdzono także intensywną adsorpcję grup hydroksylowych na jej powierzchni, które działając jako donory elektronów są w stanie efektywnie zmiatać fotogenerowane luki elektronowe w paśmie walencyjnym półprzewodnika [16].



Rysunek 2. Zlokalizowany rezonans plazmonu powierzchniowego dla nanocząstek metalu [opracowanie własne]

Kontakt elektryczny nanocząstek metali z powierzchnią półprzewodników skutkuje również wytworzeniem bariery Schottky'ego, która zapobiega migracji elektronów do struktury objętościowej fotokatalizatora, działając jako centrum pułapkowania elektronów, przez co efektywnie zmniejsza się stopień rekombinacji nośników ładunku [15, 16]. Wielkość bariery Schottky'ego odpowiada różnicy pomiędzy pasmem przewodnictwa półprzewodnika i poziomem Fermiego metalu; wzbudzone elektrony po pokonaniu bariery, pozostawiają dodatkowe luki elektronowe, które po migracji na powierzchnię fotokatalizatora biorą udział w reakcjach utleniania związków organicznych.

5. Domieszkowanie tlenku tytanu(IV) niemetalami

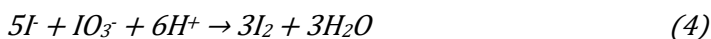
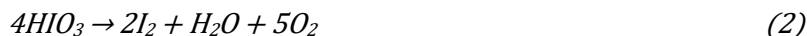
Najnowsze trendy w nauce i inżynierii prowadzą do wykorzystania odnawialnych źródeł energii. Efektywne wykorzystanie energii słonecznej jest bardzo ważnym aspektem w fotokatalizie. Spośród znanych i przebadanych fotokatalizatorów tlenek tytanu(IV) – TiO_2 jest najczęściej wykorzystywany ze względu na jego wysoką wydajność, niski koszt, stabilność chemiczną i fotochemiczną [18]. Obecnie prowadzone są badania dotyczące modyfikacji TiO_2 , tak aby fotokatalityczna aktywacja zachodziła pod wpływem światła widzialnego. Jednym z możliwych rozwiązań jest domieszkowanie TiO_2 za pomocą niemetalu, takich jak: azot (N), siarka (S), węgiel (C), fluor (F) czy jod (I). Wyróżnia się dwa sposoby domieszkowania niemetalami. W pierwszym z nich domieszka zastępuje atomy tlenu (domieszkowanie zastępcze),

natomiast w drugim wbudowuje się w strukturę międzywęzłową (domieszkowanie międzywęzłowe). W pierwszym przypadku domieszkowania atom tlenu jest zastępowany przez inne pierwiastki chemiczne m.in. azot, węgiel czy bor, a pasmo walencyjne półprzewodnika może zostać pozbawione odpowiednio jednego, dwóch lub trzech elektronów. Im mniejszy jest atom pełniący funkcję domieszki, tym wyższa jest energia pasma 2p z powodu mniejszego efektywnego ładunku jądra. Domieszkowanie w strukturze międzywęzłowej ma miejsce wtedy, gdy rozmiary atomów domieszki są na tyle małe, że mogą migrować do wnętrza struktury półprzewodnika i wbudowywać się w płaszczyznę międzywęzłową. Domieszka pełni funkcję donora elektronów. W przypadku domieszkowania zastępczego tlenku tytanu(IV) azotem, powstaje pasmo 2p 0,14 eV nad pasmem walencyjnym. Niesparowany elektron zlokalizowany jest na paśmie p azotu, prostopadle do płaszczyzny wyznaczającej przez trzy atomy tytanu. W domieszkowaniu międzywęzłowym niesparowany elektron jest dzielony między atom azotu i tlenu, natomiast gęstość spinowa zlokalizowana jest na wiązaniu π [19]. Oba sposoby domieszkowania są tak samo faworyzowane termodynamicznie, wprowadzając nowe stany energetyczne pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa i zależą od potencjału utleniającego w trakcie procesu domieszkowania. Bor jest zdolny do oddania trzech elektronów do struktury TiO_2 , co skutkuje powstawaniem trzech indywiduów Ti^{3+} . Atom boru może wbudowywać się w sieć z trzema lub czterema atomami tlenu tworząc wiązania B-O. Jony Ti^{3+} mogą zostać zasocjowane trzema stanami B-O, co prowadzi do utworzenia boranu tytanu. Powstają dwa nowe pasma. Pierwsze leży 1,2 eV poniżej pasma przewodnictwa, natomiast drugie 1,59 eV poniżej pasma walencyjnego [20].

Węgiel charakteryzuje się większą elektroujemnością od boru, jest zdolny do oddania dwóch elektronów, w konsekwencji, czego powstają dwa pasma Ti^{3+} położone 1,09 eV poniżej pasma przewodnictwa. Dochodzi również do utworzenia pasm 1,73 eV poniżej pasma podstawowego (wiązanie C-O) oraz 1,87 eV powyżej pasma walencyjnego (wolna para elektronowa) fotokatalizatora [20].

Zaletą jodu w stosunku do innych niemetali jest możliwość uzyskania struktury charakteryzującej się wysoką zawartością wakancji tlenowych. Rezultatem domieszkowania jodem jest również wytworzenie nowych wiązań I-O-Ti oraz jednoczesna redukcja jonów tytanowych Ti^{4+} do Ti^{3+} . Dodatkowo, podczas reakcji fotokatalitycznej, wbudowane jony jodu pełnią funkcję pułapki elektronowej, hamując szybkość rekombinacji par elektron-dziura [21-25]. Jod wbudowuje się w strukturę $\text{TiO}_{2,w}$ formie multiwalencyjnej (I^{7+}/I), jonowej: IO_3^- , IO_4^- , I^{5+} oraz cząsteczkowej I_2 , dzięki czemu wzrasta efektywność fotokatalityczna półprzewodnika. Domieszkowanie jodem zmniejsza również energię pasma wzbronionego fotokatalizatora, stwarzając możliwość aktywacji tlenku tytanu (IV) promieniowaniem z zakresu światła widzialnego.

W wyniku domieszkowania struktury TiO_2 za pomocą jodu zachodzą następujące reakcje:



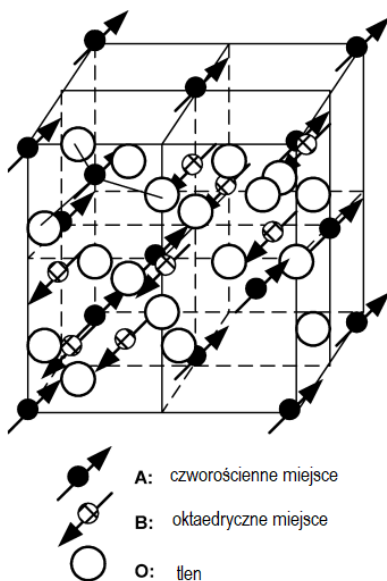
Podsumowując, w wyniku domieszkowania powstają nowe stany energetyczne położone poniżej pasma przewodnictwa TiO₂. Ponadto, powstające wakancje tlenowe, zarówno na powierzchni, jak i w strukturze półprzewodnika, pełnią podwójną funkcję: zwiększają absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni oraz odgrywają rolę miejsc aktywnych fotokatalizatora.

6. Ferryty spinelowe

W ostatnich latach prowadzone są badania związane z zastosowaniem ferrytytów spinelowych jako materiałów magnetycznych, optycznych, półprzewodnikowych do degradacji barwników. Znalazły zastosowanie również w elektronice, biomedycynie, obrazowaniu medycznym i katalizie [26-31].

Struktura ferryty spinelowego MeFe₂O₄, gdzie Me oznacza odpowiedni metal, jest opisywana jako sześcienny, ściśle upakowany układ atomów tlenu, z Me²⁺ i Fe³⁺ w dwóch różnych miejscach krystalograficznych. Miejsca te mają koordynację tetraedryczną i oktaedroksygenową (określaną odpowiednio jako miejsca A i B), w wyniku czego lokalne symetrie obu miejsc są różne [26]. Struktura została przedstawiona na rysunku 3. Struktura spinelu zawiera dwa miejsca kationowe dla kationów metali: 8 miejsc A, w których znajdują się kationy metali koordynowane tetraedrycznie z tlenem oraz 16 miejsc B, które posiadają koordynację oktaedryczną. Kiedy miejsca A są zajęte przez kationy Me²⁺, a miejsca B zajęte przez Fe³⁺, to uzyskuje się normalną strukturę spinelową o wzorze (Me²⁺)[Fe₂³⁺]O₄²⁻, przykładem takiej struktury są cynkowe ferryty spinelowe, (Zn²⁺)[Fe²⁺Fe³⁺]O₄²⁻.

Odwrotna struktura spinelowa o wzorze (Fe³⁺)[Me²⁺Fe³⁺]O₄²⁻ powstaje, gdy miejsca A są całkowicie zajęte przez kationy Fe³⁺, a miejsca B są zajmowane przez kationy Me²⁺ i Fe³⁺. Opisaną strukturę posiadają magnetyt (Fe₃O₄), nikłowy ferryt spinelowy (NiFe₂O₄) oraz kobaltowy ferryt spinelowy (CoFe₂O₄) [26-28].



Rysunek 3. Struktura ferrytów spinelowych [26]

Mieszana struktura spinelu powstaje, gdy kationy Me^{2+} i Fe^{3+} zajmują pozycje A i B, wzór strukturalny tego ferrytu to $(Me_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})[Me_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$, gdzie δ to stopień inwersji. Manganowy ferryt spinelowy $MnFe_2O_4$ reprezentuje ten typ struktury i ma stopień inwersji $\delta = 0,2$, a zatem jego struktura wygląda następująco: $(Me_{0,8}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})[Me_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$.

Właściwości magnetyczne ferrytów zostały wyjaśnione przez Neel'a, który stwierdził, że momenty magnetyczne ferrytów są sumą momentów magnetycznych w poszczególnych podsieciach [29]. W zależności od wymiany elektronów pomiędzy jonami w określonych podsieciach A i B, powstają różne wzajemne interakcje:

- interakcja A-B, interakcje jonów podsieci A i B, które są najsilniejsze,
- interakcja A-A, około dziesięciokrotnie słabsza od interakcji A-B,
- interakcja B-B, która jest najsłabsza.

W ferrytach spinelowych dominują interakcje typu A-B. W ferrytach spinelowych o odwróconej strukturze krystalograficznej połowa jonów Fe^{3+} jest umieszczona na tetraedrycznych miejscach A, a pozostała część w oktaedrycznych miejscach B. Ich momenty magnetyczne są wzajemnie skompensowane, a moment magnetyczny ferrytu wynika z sumy spinów momentów magnetycznych dwuwartościowych kationów Me^{2+} w miejscach B.

Ferryt cynkowy $ZnFe_2O_4$ jest jednym z szeregu spineli sześciennych na bazie żelaza, z podstawową strukturą spinelu z jonami Zn w miejscach tetraedrycznych (A) i jonami Fe w oktaedrycznych miejscach [B]. Ze względu na superaktywne oddziaływanie antyferromagnetyczne pomiędzy jonami B-B, spinelowy ferryt cynku jest antyferromagnetyczny. Charakteryzuje się magnetyczną strukturą materiału, polegająca na antyrównoległym uporządkowaniu elementarnych momentów magnetycznych w podsieciach sieci krystalicznej. Otrzymane spinelowe ferryty cynkowe charakteryzują się normalną strukturą $ZnFe_2O_4$, gdzie jony cynku Zn^{2+} zajmują głównie tetraedryczne miejsca A, a jony żelaza Fe^{3+} znajdują się w oktaedrycznych miejscach B sieci spinelowej AB_2O_4 [6]. Spinelowy ferryt cynkowy jest paramagnetykiem w temperaturze pokojowej, wynika to z zajęcia przez niemagnetyczne atomy cynku tetraedrycznych miejsc w strukturze krystalograficznej [30]. Jednakże rozdrobnienie tego materiału do wielkości cząstek rzędu nanometrów sprzyja otrzymywaniu mieszanej struktury spinelu o wzorze $(Zn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Fe_{2-x}^{3+}]O_4^{2-}$, w której jony Zn^{2+} i Fe^{3+} są rozmieszczone wzdłuż miejsc A i B, a nawiasy okrągłe i kwadratowe oznaczają odpowiednio miejsca A i B, zaś x oznacza stopień inwersji [25].

Magnetyczne nanocząstki ferrytów spinelowych wykazują zjawisko superparamagnetyzmu. Posiadają mniejszą magnetyzację niż klasyczne materiały ze względu na obecność amorficznej, niemagnetycznej warstwy o grubości 1-2 nm na powierzchni materiału. Jednocześnie wykazują wyższą niż materiał makroskopowy wartość początkowej podatności magnetycznej.

7. Wyniki badań i ich dyskusja

Nanokompozyty TiO_2 o właściwościach magnetycznych otrzymano w wyniku impregnacji powierzchniowej cząstek ferrytu cynkowego warstwą SiO_2 , a następnie TiO_2 . W pierwszym etapie magnetyczne rdzenie oparte na ferrytach spinelowych domieszkowanych cynkiem syntezowano metodą hydrotermalną. w tym celu sole



metali odpowiednio FeSO₄·7H₂O i ZnCl₂ rozpuszczono w wodzie destylowanej. Połączono dwa jednorodne roztwory i dodawano 5M NaOH w temperaturze pokojowej do pH = 12. Otrzymaną zawiesinę umieszczono w autoklawie ze stali nierdzewnej wyłożonym teflonem i prowadzono reakcję hydrotermalną w temperaturze 200°C przez 5 godzin. Otrzymany produkt separowano magnetycznie, przemywano wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 100°C do stałej masy.

W celu otrzymaniu warstwy inertej wykorzystano metodę Stöbera. Cząstki ZnFe₂O₄ zdyspergowano w mieszaninie etanolu i wody dejonizowanej w stosunku 4:1. w trakcie mieszania dodano roztwór wody amoniakalnej do pH = 12. Po dodaniu prekursora krzemionki tetraetoksyilanu (TEOS) w stosunku molowym 8:1 do cząstek ferrytu cynkowego, kontynuowano mieszanie w temperaturze pokojowej przez 6 godzin, następnie cząstki odseparowano magnetycznie, przemyto trzykrotnie mieszaniną etanolu z wodą w stosunku 1:1 i suszono w 60°C do stałej masy.

W kolejnym etapie otrzymane cząstki ZnFe₂O₄@SiO₂ zdyspergowano w alkoholu izopropylowym z dodatkiem trietylenoaminy. Do układu dodano prekursor TiO₂ – tertbutanolan tytanu (TBT). W przypadku próbek domieszkowanych jodem na etapie hydrolizy prekursora TiO₂, do układu reakcyjnego wprowadzono odpowiednią objętość wodnego roztworu kwasu jodowego(V). Mieszaninę umieszczono w autoklawie ze stali nierdzewnej wyłożonym teflonem i prowadzono reakcję przez 24 godziny w temperaturze 200°C. Otrzymaną zawiesinę cząstek separowano magnetycznie i przemywano kilkukrotnie wodą dejonizowaną i alkoholem etylowym (70:30), a następnie suszono w 60°C do stałej masy. Otrzymane cząstki kalcynowano w temperaturze 300-400°C przez 2 godziny.

W celu zmniejszenia stopnia rekombinacji nośników ładunku w reakcji fotokatalitycznej, powierzchnię fotokatalizatora na bazie TiO₂ dodatkowo modyfikowano nanocząstkami metali szlachentych Pt lub Pd. Otrzymane nanokompozyty ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ zdyspergowano w wodzie dejonizowanej i dodano do nich prekursor metali – H₂PtCl₆ i PdCl₂ w ilości 0,1% mol. W stosunku do liczby moli TiO₂. Następnie do mieszaniny dodano reduktor – roztwór wodny borowodoru sodu w nadmiarze molowym w stosunku do jonów metali wynoszącym 3:1. Otrzymane nanokompozyty separowano magnetycznie i suszono w temperaturze 70°C do stałej masy.

Morfologię otrzymanych nanokompozytów o właściwościach magnetycznych określono poprzez analizę powierzchni właściwej metodą izotermi BET (Brunauer'a, Emmett'a i Teller'a), wykorzystując aparat Micromeritics Gemini V. Analizy dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych nanokompozytów zostały wykonane za pomocą aparatu MiniFlex 600 firmy Rigaku, parametry analizy: zakres kątów odbłyску 5-80°, prędkość skanowania: 1,00°/min, krok skanowania: 0,008°. Właściwości absorpcyjne zbadano na podstawie analizy spektroskopowej DR/UV-Vis oraz na ich podstawie z przekształcenia Tauca wyznaczono szerokość przerwy energetycznej (E_g). Do ramienia powstałej po przeliczeniu reflektancji na funkcję Kubelka-Munk (KM) zależności wyznaczono styczną przechodzącą przez oś X. Punkt przecięcia stycznej z osią X definiuje szerokość przerwy wzbronionej. Pomiaru wykonano za pomocą spektrofotometru UV/Vis DR Thermo Scientific Evolution 220 wyposażonego w przystawkę z kulą fotometryczną. Charakterystykę otrzymanych fotokatalizatorów magnetycznych na bazie TiO₂ modyfikowanych cząstkami Pt, Pd i domieszkowanych jodem przedstawiono w tabeli 1.

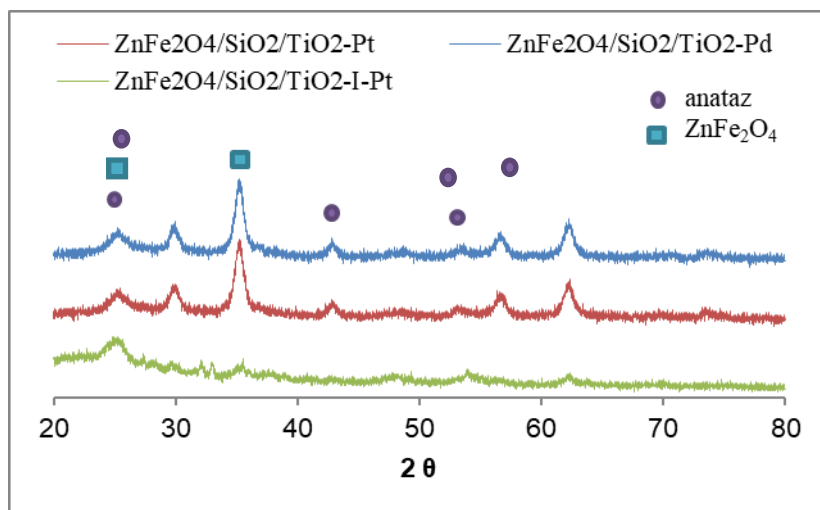


Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych fotokatalizatorów magnetycznych

Nazwa próbki	BET [m ² /g]	Wielkość krystalitów [nm]	E _g [eV]	Efektywność degradacji fenolu, [%] λ > 400 nm	Efektywność degradacji fenolu, [%] UV-Vis
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ -Pd	180	9	2,9	28	30
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ -Pt	183	10	2,9	29	53
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ -I-Pt	185	10	2,2	32	77
ZnFe ₂ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂ -I	190	9	2,1	30	40

Nanokompozyty na bazie TiO₂ modyfikowane nanocząstkami Pt oraz Pd otrzymane w wyniku reakcji hydrotermalnej charakteryzują się znacznym rozwinięciem powierzchni właściwej. Powierzchnia właściwa BET zawierała się w przedziale od 180 m²/g do 190 m²/g. Otrzymane fotokatalizatory charakteryzowały się zbliżonym składem. Dominującą frakcją stanowił anataz o średniej wielkości krystalitów tlenku tytanu(IV) wynoszącej około 7 nm. Wielkość krystalitów ferrytu cynkowego wynosiła około 9-10 nm.

Na rysunku 4 przedstawiono widma dyfrakcyjne otrzymanych fotokatalizatorów. Na dyfraktogramach nie są widoczne refleksy odnoszące się do fazy krystalicznej krzemionki. Spowodowane jest to temperaturą kalcynacji wynoszącą 300°C dla ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I-Pt i ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I oraz 400°C dla ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pt i ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pd. Obecność krystalicznej krzemionki obserwuje się podczas wygrzewania w temperaturze powyżej 500°C. Na widmie dyfrakcyjnym widoczne są refleksy charakterystyczne dla anatazu przy wartościach kąta odbłyску 25,2°, 36,9°, 37,8°, 48,0°, 53,9°, 55,4°, 56,6°, 62,1°, odpowiadające strukturom krystalicznym [101], [103], [004], [112], [200], [105], [211], [220], [213] (karta JCPDS nr 89-4203).

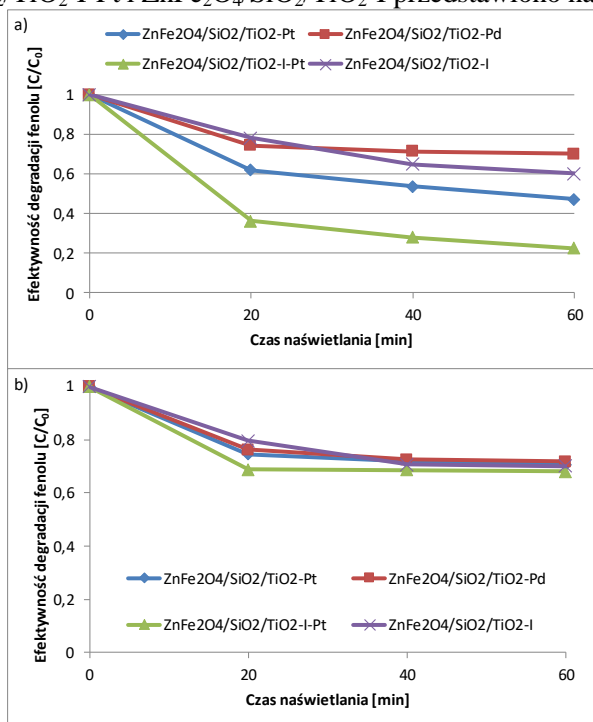


Rysunek 4. Widmo XRD nanokompozytów ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pt, ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pd i ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I-Pt

Nanocząstki ZnFe_2O_4 wykazują intensywny pik przy $2\theta = 35,2^\circ$, który potwierdza wysoce krystaliczną sześcienną strukturę spinelu, zgodnie z normą widma ZnFe_2O_4 XRD (karta JCPDS nr 22-1012).

Tlenek tytanu(IV) charakteryzuje się szerokością przerwy energetycznej wynoszącą około 3,2 eV, przez co efektywnie absorbuje promieniowanie w zakresie UV ($\lambda \geq 388$ nm), modyfikacja tlenku tytanu (IV) cząstkami Pt, Pd oraz spowodowało zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej, co pozwoliło na absorpcję promieniowania z zakresu światła widzialnego. Wartości E_g dla otrzymanych nanokompozytów mieściły się w zakresie od 2,1 eV dla fotokatalizatorów domieszkowanych jodem ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I i $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I/Pt) do 2,9 eV dla fotokatalizatorów modyfikowanych platyną lub palladem ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pt i $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pd).

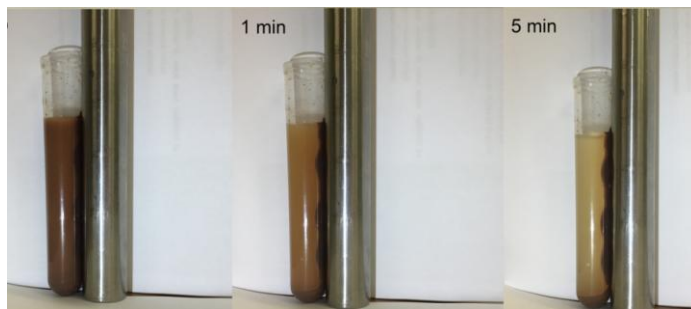
Właściwości fotokatalityczne otrzymanych nanokompozytów zbadano w reakcji degradacji fenolu. Fenol stanowi modelowe zanieczyszczenie organiczne. W czasie reakcji degradacji fenolu w fazie wodnej zastosowano następujące parametry procesu: stężenie fenolu wynosiło 20 mg/dm^3 , całkowita objętość reaktora $0,025 \text{ dm}^3$, do reakcji użyto 2 g/dm^3 nanokompozytu, całkowity czas naświetlania wynosił 60 min. Efektywność degradacji fenolu pod wpływem promieniowania widzialnego ($\lambda > 420$ nm) oraz w zakresie UV-Vis dla nanokompozytów $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pt, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pd, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I-Pt i $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Efektywność degradacji fenolu a) w świetle Vis b) w świetle UV-Vis dla nanokompozytów $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pt, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Pd, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I-Pt i $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -I

Najwyższą efektywność w reakcji degradacji fenolu wykazywał fotokatalizator $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ domieszkowany 10% jodu i modyfikowany 0,1% Pt. Po 60 min naświetlania degradacji uległo 77% fenolu (UV-Vis) oraz 32% fenolu pod promieniowaniem z zakresu światła widzialnego.

Otrzymane nanokompozyty w wyniku osadzania kolejno warstw SiO_2 i TiO_2 modyfikowanego nanocząstkami Pt, Pd oraz domieszkowane jodem charakteryzują się wysoką magnetycznością. Na rysunku 6 przedstawiono separację magnetyczną otrzymanych nanokompozytów o strukturze wielowarstwowej. Wszystkie funkcjonalizowane fotokatalizatory charakteryzowały się wysokim stopniem odzysku w polu magnetycznym przekraczającym 90%, co świadczy o możliwości efektywnej separacji w krótkim czasie po procesie oczyszczania ścieków.



Rysunek 6. Zdjęcie przedstawiające separację magnetyczną nanocząstek $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Pd}$ po 1 minucie i 5 minutach po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego

8. Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Sonata-12 pt.: „Badania nad syntezą, charakterystyką właściwości fizykochemicznych oraz fotokatalitycznych nanokompozytów TiO_2 opartych na ferrytach spinelowych i heksagonalnych do utleniania zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej” (grant nr NCN 2016/23/D/ST5/01021).

Literatura

1. Haider A., Jameel Z., Al-Hussaini I., *Review on: Titanium Dioxide Applications, Energy Procedia*, 157, 2019, 17-29.
2. Bedghiou D., Reguig F., Boumaza A., *Novel high/ultrahigh pressure structures of TiO_2 with low band gaps*, *Computational Materials Science*, 166, 2019, 303-310.
3. Rosales M., Zoltan T., Yadarola C., Mosquera E., Gracia F., Garcia A., *The influence of the morphology of 1D TiO_2 nanostructures on photogeneration of reactive oxygen species and enhanced photocatalytic activity*, *Journal of Molecular Liquids*, 281, 2019, 59-69.
4. Alpuche-Aviles M., Gutierrez-Portocarrero S., Barakoti K., *Challenges in semiconductor single-entity photoelectrochemistry*, *Current Opinion in Electrochemistry*, 13, 2019, 174-180.
5. Kusiak-Nejman E., Morawski A., *$\text{TiO}_2/\text{graphene}$ -based nanocomposites for water treatment: a brief overview of charge carrier transfer, antimicrobial and photocatalytic performance*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 2019, 179-186.
6. Al-Hetlani E., Amin M., Madkour M., *Detachable photocatalysts of anatase TiO_2 nanoparticles: Annulling surface charge for intermediate photocatalyst separation*, *Applied Surface Science*, 411, 2017, 355-362.
7. Wilson M., Cheng C., Oswald G., Srivastava R., Beaumont S., Baydal J., *Magnetic recyclable microcomposite silica-steel core with TiO_2 nanocomposite shell photocatalysts for sustainable water purification*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 523, 2017, 27-37.
8. Li X., Wen J., Fang Y., Yu J., *Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO_2 to solar fuel*, *Science China Materials*, 57, 2014, 70-100.

9. Mizukoshi Y., Makise Y., Shuto T., Hu J., Tominaga A., Shironita S., Tanabe S., *Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: Photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol*, Ultrasonics Sonochemistry, 14, 2007, 387-392.
10. Yang J., Kim Y., Shul Y., Shin C., Lee T., *Characterization of photoreduced Pt-TiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt-TiO₂ catalysts*, Applied Surface Science, 121-122, 1997, 525-529.
11. Singh S., Iizuka Y., Xu Q., *Nickel-palladium nanoparticle catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2011, 11794-11801.
12. Sakthivel S., Shankar M., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D., Murugesan V., *Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst*, Water Research, 38, 2004, 3001-3008.
13. Iliiev V., Tomova D., Bilyarska L., Tuliev G., *Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid*, Journal of Molecular Catalysis A, 263, 2007, 32-38.
14. Gerischer H., Heller A., *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules in semi-conductor particles*, Journal of Physical Chemistry, 95, 1991, 5261-5266.
15. Zielińska-Jurek A., *Progress, Challenge, and Perspective of Bimetallic TiO₂-Based Photocatalysts*, Journal of Nanomaterials, 2014, 2014, ID 20892.
16. Zhang X., Chen Y., Liu R., Tsai D., *Plasmonic photocatalysis*, Reports on Progress in Physics, 76, 2013, 046401.
17. Ma X., Sun H., Wang Y., Wu X., Zhang J., *Electronic and optical properties of strained noble metals: Implications for applications based on LSPR*, Nano Energy, 53, 2018, 932-939.
18. Tojo S., Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T., *Iodine-Doped TiO₂ Photocatalysts: Correlation between Band Structure and Mechanism*, The Journal of Physical Chemistry C, 112, 2008, 14948-14954.
19. Dozzi M.V., Selli E., *Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity*, Journal of photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 14, 2012, 13-28.
20. Di Valentin C., Pacchioni G., *Trends in non-metal doping of anatase TiO₂: B,C,N and F*, Catalysis Today, 206, 2011, 12-18.
21. Li Q., Yuan N., Geng W., Chi Y., Li X., *Preparation of magnetically recoverable Fe₃O₄@SiO₂@meso-TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic ability*, Materials Research Bulletin, 47, 2012, 2396-2402.
22. Wang W., Shi Q., Wang Y., Cao J., Liu G., Peng P., *Preparation and characterization of iodine-doped mesoporous TiO₂ by hydrothermal method*, Applied Surface Science, 257, 2011, 3688-3696.
23. Shi L., Weng D., *Formation of impurity bands in iodine cation substitutionally doped TiO₂ and its effects on photoresponse and photogenerated carriers*, Physics Letters A, 372, 2005, 5901-5904.
24. Hong X., Wang Z., Cai W., Lu Z., Fan J., Liu Q., Chen J., *Visible light activated nanoparticles photocatalysts of iodine-doped titanium dioxide*, Chemistry of Materials, 17, 2005, 1548-1552.
25. Maalam K. El., Fkhar L., Mahhouti Z., Mounkachi O., AitAli M., Hamedoun M., Benyoussef A., *The effects of synthesis conditions on the magnetic properties of zinc ferrite spinel nanoparticles*, Journal of Physics Conference Series, 758, 2016, 1-8.
26. Beydoun D., Amal R., Low G.K., McEvoy S., *Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution*, The Journal of Physical Chemistry B, 104, 2000, 4387-4396.
27. Valenzuela R., *Novel Applications of Ferrites*, Physics Research International, 2012, 1-9.
28. Mathew D.S., Juang R.S., *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions*, Chemical Engineering Journal, 129, 2007, 51-65.



29. Néel L., *Antiferromagnetism and ferrimagnetism*, Proceedings of the Physical Society Section A, 65, 1952, 869-885.
30. Makovec D., Kodre A., Arcon I., Drogenik M., *The structure of compositionally constrained zinc-ferrite spinel nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, 13, 2011, 1781-1790.
31. Sugimoto M., *The Past, Present, and Future of Ferrites*, Journal of the American Ceramic Society, 82, 1999, 269-280.

Synteza i charakterystyka nanokompozytów TiO₂ o właściwościach magnetycznych do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej

Streszczenie

Jednym z najczęściej stosowanych fotokatalizatorów jest tlenek tytanu(IV), który charakteryzuje się wysokim potencjałem utleniającym, dobrą stabilnością chemiczną w szerokim zakresie pH i względnie niską ceną. TiO₂ wykazuje zdolność do absorpcji światła w zakresie UV, przez co w procesie fotokatalizy efektywnie wykorzystywane jest jedynie od 3 do 5% promieniowania słonecznego. W celu uzyskania fotokatalizatora aktywowanego światłem widzialnym modyfikuje się TiO₂, np. przez dodatek jonów metali przejściowych, czy domieszkowanie niemetalami. Tak otrzymane fotokatalizatory mogą być stosowane m.in. do oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń organicznych. Wyzwaniem technologicznym jest separacja cząstek z zawiesiny reakcyjnej, w celu ich ponownego wykorzystania. Odzysk fotokatalizatora może być efektywnie prowadzony dzięki zastosowaniu struktur magnetycznych typu rdzeń-otoczka, gdzie na magnetycznym rdzeniu pokrytym inertywną powłoką, osadzona jest warstwa fotokatalityczna. Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie i charakterystyka fotokatalizatorów TiO₂ modyfikowanych nanocząstkami platyny lub palladu, o właściwościach magnetycznych. Modyfikacja nanocząstkami platyny lub palladu wpływa na zmniejszenie rekombinacji nośników ładunku i aktywację TiO₂ w zakresie Vis. Fotokatalizatory o właściwościach fotokatalitycznych oraz magnetycznych scharakteryzowano za pomocą analizy powierzchni właściwej BET, analizy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analizy spektroskopowej DR/UV-VIS. Aktywność fotokatalityczną zbadano w reakcji degradacji fenolu, jako modelowego zanieczyszczenia organicznego. Najwyższą aktywność fotokatalityczną zaobserwowano dla fotokatalizatora magnetycznego domieszkowanego jodem i/lub modyfikowanego 0,1% Pt. Fotokatalizator wykazywał absorpcję światła widzialnego oraz wysoką efektywność separacji w zewnętrznym polu magnetycznym.

Słowa kluczowe: fotokataliza, tlenek tytanu(IV), ferryty spinelowe, separacja magnetyczna

Synthesis and characterization of TiO₂ nanocomposites with magnetic properties for degradation of organic pollutants in the aqueous phase

Abstract

One of the most commonly used photocatalysts is titanium(IV) oxide, which is characterized by high oxidation potential, good chemical stability in a wide pH range and a relatively low price. TiO₂ has the ability to absorb light in the UV range, which effectively uses only 3 to 5% of solar radiation in the photocatalysis process. In order to obtain a highly active photocatalyst under visible light, TiO₂ is often modified by transition metals or doped with non-metal elements. As-prepared photocatalysts can be used for the treatment of waters and from recalcitrant organic pollutants. The technological challenge is separation of nanometer size particles of photocatalyst from the reaction slurry for re-use. The recovery of the photocatalyst can be effectively proceed by design and preparation of photocatalyst with a core-shell magnetic structures, where a photocatalytic layer is embedded on a magnetic core covered with an inert coating of silica or carbon. In this regard, the aim of the present study was preparation and characterization of TiO₂-based photocatalysts modified with platinum or palladium nanoparticles with magnetic properties. Modification of TiO₂ with platinum or palladium nanoparticles reduces the recombination of charge carriers and activates TiO₂ under visible light irradiation. Obtained ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pd, ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-Pt, ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I and ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂-I/Pt composites with photocatalytic and magnetic properties were characterized by BET surface area analysis, X-ray diffraction analysis and DR/UV-VIS spectroscopy analysis. Photocatalytic activity was examined in reaction of phenol degradation. The highest photocatalytic activity was observed for a magnetic photocatalyst doped with iodine and/or modified with 0.1% of Pt. The photocatalyst showed visible light absorption and high separation efficiency in the external magnetic field.

Keywords: photocatalysis, titanium(IV) oxide, spinel ferrites, magnetic separation





Synthesis, characterization, and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilization method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Izabela Malinowska¹ · Paweł Kubica² · Piotr Madajski³ · Adam Ostrowski⁴ · Cristina Gómez Polo⁵ · Laura Carvera⁵ · Waldemar Bednarski⁴ · Anna Zielińska-Jurek¹

Received: 26 August 2022 / Accepted: 30 November 2022 / Published online: 20 December 2022
© The Author(s) 2022

Abstract

In this study, we report the potential of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst obtained using the fluorine-free lyophilization technique for the degradation of ibuprofen belonging to the group of active pharmaceutical ingredients (API). The improved ibuprofen degradation under simulated solar light was achieved in the presence of a composite of 2D TiO₂ combined with GO and embedded ZnFe₂O₄, which additionally provides superparamagnetic properties and enables photocatalyst separation after the photodegradation process. After only 20 min of the photodegradation process in the presence of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite, more than 90% of ibuprofen was degraded under simulated solar light, leading to non-toxic and more susceptible to biodegradation intermediates. At the same time, photolysis of ibuprofen led to the formation of more toxic intermediates. Furthermore, based on the photocatalytic degradation analysis, the degradation by-products and possible photodegradation pathways of ibuprofen were investigated. The photodegradation tests and electronic spin resonance analyses indicated the significant involvement of superoxide radicals and singlet oxygen in the ibuprofen photodegradation process.

Keywords Magnetic photocatalyst · Magnetic separation · Ibuprofen degradation · TiO₂ nanosheets · Pharmaceuticals degradation · Photocatalysis

Introduction

Ibuprofen (IBU), i.e., isobutylphenylpropionic acid, is the third most commonly used worldwide over-the-counter, non-steroidal anti-inflammatory drug to treat pain of

various origins. IBU world production is several kilotons per year, and due to the increased consumption rate, it has been detected at the level from hundreds of ng·dm⁻³ to a few µg·dm⁻³ in surface waters and wastewater treatment effluents (Buser et al. 1999; Lee et al. 2003).

In 2003, Andreozzi et al. (2013) noticed the presence of ibuprofen and other emerging contaminants in European cities river waters, including France, Italy, Sweden, and Greece. Ibuprofen was detected in a wide concentration range of 0.05 µg·dm⁻³ to 7.11 µg·dm⁻³. In 2007, ibuprofen was found in wastewater from northern Scotland at a concentration of 0.405 µg·dm⁻³ (Nebot et al. 2007). The reported results indicate that the scale of the problem is local and global.

However, the presence of trace amounts of pharmaceuticals is not so dangerous as their ability to bioaccumulate and biomagnify in living organisms. The detrimental effect depends on the cellular level (Wang et al. 2016). In the case of fish, IBU impairs the reproductive system (Flippin et al. 2007). For example, Gagne et al. studied the effect of IBU on rainbow trout and observed an enzymatic and

Responsible Editor: George Z. Kyzas

✉ Anna Zielińska-Jurek
annjurek@pg.edu.pl

¹ Department of Process Engineering and Chemical Technology, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

² Department of Analytical Chemistry, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

³ Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Gagarina 7, 87-100, Toruń, Poland

⁴ Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

⁵ Departamento de Ciencias-INAMAT2, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, Spain

metabolite disorder in this group of organisms (Gagne et al. 2006). Hayashi et al. (2008) studied the effect of the drug on crustaceans *Daphnia magna*. Therefore, it is essential to prevent ibuprofen and other emerging contaminants from being released into the environment by applying advanced water treatment technologies complementary to commonly used biological degradation processes.

In the group of advanced oxidation processes, photocatalysis has been proposed as one of the green technologies for degradation of emerging contaminants. Photocatalysis is an artificial photosynthesis technique, which can be conveniently employed as a tertiary treatment process in existing wastewater treatment plants. Chemically stable semi-conductors can produce reactive oxygen species upon irradiation and degrade xenobiotics into non-toxic compounds (Li et al. 2020). However, their photocatalytic activity is usually limited as sunlight-driven photocatalysts due to large bandgap and relatively low quantum yield efficiency resulting from charge carrier recombination.

In 2D nanostructures, the single-crystalline characteristic allows fast in-plane electron transport (Sheng et al. 2017; Nguyen-Phan et al. 2011). Graphene oxide possesses great adsorption capacity for organic compounds through strong π - π interactions. Therefore, to further enhance the performance of TiO_2 , combining titanium (IV) oxide with 2D graphene oxide as a co-catalyst is an effective approach to improve the surface adsorption of organic pollutants and inhibit electron-hole recombination (Nguyen-Phan et al. 2011). Recently, Erim and co-workers applied 3D TiO_2 /2D GO/chitosan photocatalyst for the photodegradation of cefixime, an antibiotic used against gram-negative and gram-positive aerobic bacteria infections. The efficiency of TiO_2 supported by graphene oxide cross-linked with chitosan reached 95% in 60 min of photodegradation in the presence of UVA light (Erim et al. 2021).

Recently, in various efforts to extend TiO_2 photocatalytic activity, special attention has been focused on TiO_2 morphology and microstructure design to enhance emerging contaminant photodegradation. Although visible-light active titanium (IV) oxide photocatalysts require chemical modification, their total efficiency has significantly improved by controlling the photocatalyst morphology (Dudziak et al. 2021; Sajjan et al. 2016). In recent years, two-dimensional TiO_2 nanomaterials have attracted considerable attention due to developed specific surface area and structural coherence in the width dimension.

Furthermore, hybridization of semi-conductor material with magnetic particles enables to overcome of another challenge in photocatalysis related to the separation of photocatalyst nanoparticles from post-process suspension. Graphene oxide and reduced graphene oxide can form stable bonds with TiO_2 and ferrite particles incorporating magnetic properties that facilitate the separation of photocatalyst after

wastewater treatment. Aflatoxin B_1 , one of the most toxic among the mycotoxins, was successfully degraded to less harmful by-products in the presence of Fe_3O_4 /GO/3D TiO_2 photocatalyst under UV-vis light (Suna et al. 2021).

In this regard, in the present work, a new 2D/2D TiO_2 -GO-Zn Fe_2O_4 composite was obtained and for the first time used for ibuprofen photocatalytic degradation under simulated solar light. Regarding sustainable development and green chemistry, 2D TiO_2 photocatalyst structures with exposed {0 0 1} facets were synthesized using the fluorine-free lyophilization technique as a green concept for the synthesis. The as-obtained 2D anatase nanosheets were used as building blocks for hybridization with graphene oxide to enhance the photocatalyst performance by (1) maximization of UV-vis light absorption, (2) increasing the lifetime of photoexcited electrons and holes, (3) improvement of transport kinetics to surface reaction sites, and (4) increasing of the reaction kinetics on the surface sites. Furthermore, incorporating zinc ferrite particles with superparamagnetic properties allowed for the separation of 2D/2D TiO_2 -GO-Zn Fe_2O_4 ternary composite material in an external magnetic field. The reactive oxygen species participating in the photocatalytic degradation were investigated by reference experiments in the presence of scavengers. Based on LC-MS analysis, intermediates were determined in the photocatalytic reaction, and a possible mechanism of ibuprofen photodegradation was proposed. Moreover, the toxicity of ibuprofen and its photodegradation intermediates was studied to specify whether the degradation process in the presence of 2D/2D TiO_2 -GO-Zn Fe_2O_4 can reduce the acute toxicity of active pharmaceutical ingredients.

Experimental

Materials

Aqueous ammonia (25%), hydrogen peroxide (30%), and titanium(IV) oxysulphate were provided by Sigma Aldrich and used for titanium(IV) oxide synthesis. Graphene oxide, zinc chloride, iron sulfate heptahydrate, and sodium hydroxide were purchased from Aldrich (Germany). POCH Gliwice (Poland) supplied cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). Benzoquinone (reagent grade, $\geq 98\%$) and *tert*-butanol (anhydrous, $\geq 99.5\%$) were purchased from Sigma Aldrich, POCH Gliwice provided AgNO_3 (pure p.a.) and EDTA (pure p.a.).

Preparation of 2D anatase nanosheets

First, 7.6 g of TiOSO_4 was dissolved in 100 cm^3 of deionized water ($\text{DI-H}_2\text{O}$), heated up to 35 °C until clarification of the solution, and then cooled to 0 °C using an ice bath.

Then, ammonia solution (25%) was added until the pH of 8. The obtained precipitate was washed several times with deionized water, centrifuged and suspended in DI-H₂O. Furthermore, hydrogen peroxide solution (45%) was added, which caused a decrease in pH from 8 to 2 and changed the suspension color from white to yellow. The suspension was stirred for 30 min at room temperature until a clear solution formed. The solution was aged for 48 h at 3 °C to form a yellow gel that was further lyophilized at -84 °C and a pressure of 0.3 Pa. The lyophilized material was calcined at 700 °C for 1 h with the formation of TiO₂ nanosheets.

Preparation of 2D/2D TiO₂-GO

Graphene oxide (0.03 g) was dispersed in 50 cm³ of ethanol (EtOH) and deionized water (70:30) solution and ultrasonicated for 30 min to isolate graphite layers. Subsequently, 3 g of 2D TiO₂ (prepared according to the procedure given above) was added and stirred for 6 h, placed in a stainless steel autoclave lined with Teflon, and subjected to hydrothermal reaction at 130 °C for 6 h. The amount of graphene oxide relative to TiO₂ was 1%. The final product 2D/2D TiO₂-GO was separated, purified with a mixture of EtOH/DI-H₂O (1:1) several times, and dried to dry mass at 70 °C.

Preparation of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalysts

First, to obtain zinc ferrite particles, FeSO₄•7H₂O and ZnCl₂ were dissolved in a stoichiometric 2:1 (Fe: Zn) molar ratio in deionized water under stirring (500 rpm) for 30 min. Afterwards, the metals were precipitated from the homogeneous solution by adding 5 M NaOH at room temperature until the pH was 12. The suspension was transferred into an autoclave and treated at 200 °C for 5 h. Subsequently, the obtained magnetic particles were separated in the magnetic field, washed several times with deionized water, and dried at 100 °C to dry mass.

Furthermore, ZnFe₂O₄ nanoparticles (0.1 g) were dispersed in 60 cm³ of 0.2 M CTAB in deionized water and ultrasonicated for 2 min. Then 20 cm³ of ammonia solution was added. The mixture was stirred for an hour, and 2 g of 2D TiO₂-GO was added, mixed using a mechanical stirrer for 2 h and solvothermal treated in an autoclave at 30 °C for 24 h. The content of zinc spinel ferrite to TiO₂-GO was 5% by weight. The obtained composite material was separated and washed with deionized water several times and dried at 70 °C. Finally, the obtained composite was calcined at 550 °C for 3 h.

Characterization of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalysts

X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed using Rigaku MiniFlex 600.

X-ray diffractometer (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan). The patterns were obtained in the range from 10° to 80° 2θ with a Δ2θ=0.01°. The diffuse reflectance (DRS) spectra were analyzed using a Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer (Waltham, MA, USA) with an integrating sphere. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis was performed using the Micromeritics Gemini V instrument. The morphology of the prepared photocatalysts was determined using Cs-corrected STEM (High Angle Annular Dark Field, HAADF) and HR-TEM (FEI Europe, Tencai F20 X-Twin) microscopy. For TEM analysis, 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ particles were dispersed in ethanol and placed in an ultrasound bath for 1 min. Subsequently, a few drops of suspension were deposited on the copper microgrid. Electrochemical analysis was performed using the potentiostat–galvanostat (AutoLab PGStat 302 N system, Utrecht, Netherlands) under GPS/FRA software control. Ag/AgCl (3 M KCl) was applied as a reference electrode, while platinum mesh was used as a counter electrode. The spectra were run at the frequency range from 20 kHz to 1 Hz with a 50 mV amplitude of the alternating current. In order to prepare the Mott–Schottky analysis, the fabricated titania powders were used to form the paste deposited using the doctor-blade technique onto the fluorine tin-doped oxide (FTO) support. The paste consists of deionized water, PEG (polyethylene glycol), Triton X-100, and the photocatalyst. Finally, the calcination was performed at 400 °C for 5 h with a heating rate of 1 °C·min⁻¹, ensuring the removal of the organic binder. The fabricated electrode material stayed as a working electrode tested in a three-electrode arrangement, where Ag/AgCl/0.1 M KCl and Pt mesh were used as reference and counter electrodes, respectively. The deaerated 0.5 M Na₂SO₄ was used as an electrolyte. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data was recorded from the anodic toward the cathodic direction using Autolab PGStat302N. EIS data were recorded in the potential range from +1.0 to -1.0 V vs. Ag/AgCl/0.1 M KCl for the frequency of 1000 Hz using a 10 mV amplitude of the AC signal. The capacitance of the space charge layer was further calculated from the imaginary part of the measured impedance following the equation: $C_{SC} = -1/2\pi fZ''$, where f stands for the frequency of the AC signal and Z'' for the imaginary part of the impedance.

Electron spin resonance (ESR/EPR) spectra were recorded at room temperature using a BRUKER ELEXSYS spectrometer (X-band) equipped with a highly sensitive ER4122 SHQE-W1 resonator. The samples were prepared as an aqueous suspension of 2DTiO₂/GO/

ZnFe₂O₄ (concentration 1.5 mg·cm⁻³) in the presence of α-phenyl-N-tert-butyl-nitrone (PBN) spin trap (concentration 40 mmol·dm⁻³). Approximately 0.015 cm³ mixture of PBN and 2D TiO₂/GO/ZnFe₂O₄ aqueous suspension was placed into a thin-walled quartz tube with 0.8 mm ID and put in an ESR cavity. During the EPR photochemical experiments performed under aerobic and hypoxic conditions, the samples were irradiated directly in the EPR resonator with a light flux of 70 mW/cm². The aerobic or hypoxic conditions were obtained by passing air or gaseous N₂ through the samples prepared as suspensions. Magnetic measurements were performed with a SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS XL7), enabling the characterization of the temperature dependence (5 – 300 K) of the magnetisation and the hysteresis loops of the samples.

Photocatalytic degradation of ibuprofen

The photocatalytic activity was studied in the reaction of ibuprofen degradation. In this regard, 0.05 g of the photocatalyst particles was added to a quartz reactor containing 25 cm³ of ibuprofen (IBP) solution with an initial concentration of 21 mg·dm⁻³. The suspension was stirred and aerated. The reactor was irradiated using a 300 W Xenon lamp (LSH302, LOT-Quantum Design, Darmstadt, Germany) as ultraviolet–visible (UV–vis) light source. During the photocatalytic process, samples of 1 cm³ of the suspension were collected at regular time intervals. The ibuprofen degradation rate was measured as a pharmaceutical concentration decrease using liquid chromatography–quadrupole time of flight mass spectrometry (LC–TOFMS). Measurements were performed using LC system 1200 Infinity (Agilent, USA) with DAD (diode array detector) and QTOF 6540 (Agilent, USA). All modules were controlled by MassHunter v B9.0 and B7.0, and this software was used for data collection and processing. The final optimized method for the separation of possible by-products utilized the Zorbax XDB-C8 column (150×4.6 mm, 3 μm). The chromatographic conditions were as follows: flow rate 0.8 cm³·min⁻¹ in isocratic mode consisting of 60% H₂O and 40% of acetonitrile v/v, the separation temperature was kept at 35 °C, while injection volume was 0.005 cm³ in each analysis. The parameters of detection and ionization were as follows: data gathering in SCAN mode of MS in the range 50–300 m/z gas temperature

300 °C, drying gas flow 8 dm³·min⁻¹, nebulizer gas flow 35 psig, the voltage of capillary, fragmentor, and skimmer were kept at 3500, 60, and 60 V, respectively.

Toxicity assessment

The toxicity of the initial IBU solution and its by-products during degradation were based on the inhibition of the bioluminescence of marine bacteria *Vibrio fischeri* (Microtox Acute Reagent, Modern Water, UK). The toxicity tests were conducted with the standard Microtox Acute Toxicity Test Screening 81.9% protocol, and the luminescence was determined using Microtox Model 500 (Modern Water, UK). According to the formula below, the luminescence inhibition (LI%) of reconstituted bacteria in ibuprofen and its degradation products solution was calculated compared to a blank control.

$$LI\% = \frac{LI_{blank} - LI_x}{LI_{blank}} \cdot 100\% \quad (1)$$

The EC₅₀ and TU₅₀ values for the initial ibuprofen solution and its degradation products after 120 min of photolytic and photocatalytic processes were determined by running the standard Microtox Acute Toxicity Test Basic 81.9% protocol. EC₅₀ value indicates the pollutant concentration causing a 50% reduction of the initial bacteria luminescence, thus meaning a lethal effect on 50% bacteria population. The toxic unit for the pharmaceutical solution was calculated as the reversal of the EC₅₀ value multiplied by 100. The obtained toxicity data were recorded after 15 min of reconstituted bacteria solution exposure to each sample (before, during, and after photocatalytic degradation).

Results

Characterization of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalysts

The physicochemical characteristics of the magnetic photocatalysts, e.g., crystallite sizes, indirect band gap values, and BET surface areas, are given in Table 1.

Table 1 The physicochemical characteristics of 2D TiO₂, 2D TiO₂-GO, ZnFe₂O₄, and 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄

Sample	BET (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ /g)	Eg	Crystallite size (nm)		
				Anatase	Rutile	Zinc ferrite
2D TiO ₂	11.5	0.005	3.2	22	-	-
2D TiO ₂ -GO	24.5	0.012	2.9	23	-	-
ZnFe ₂ O ₄	21.5	0.002	1.5	-	-	9
2D TiO ₂ -GO -ZnFe ₂ O ₄	13.9	0.007	2.85	23	-	31

The crystalline phase composition was examined by XRD analysis for both as-obtained zinc ferrite particles and magnetic ternary composites, and the results are presented in Fig. 1. The formation of ZnFe_2O_4 particles was confirmed by the presence of the signals at 2θ of 29.92° , 35.28° , 36.92° , 42.88° , 53.16° , 56.72° , and 62.24° corresponding to (220), (311), (222), (400), (422), (511), and (440) planes assigned to the cubic phase of the spinel ZnFe_2O_4 (JCPDS card 00–002–1043). Bragg reflections associated to ZnO secondary phase can also be detected in the initial ZnFe_2O_4 sample. The zinc ferrite crystallite size calculated according to the Scherrer equation was about 9 nm (see Table 1). The XRD pattern of the 2D/2D TiO_2 -GO composite revealed similar diffraction peaks of anatase nanoparticles, with the most intense at $2\theta = 25.25^\circ$ (JCPDS card no. 21–1272). The amount of graphene oxide relative

to TiO_2 was 1%. Therefore, the typical diffraction signals for graphene oxide were undetected in the XRD pattern of TiO_2 -GO and TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 . In the previous studies, the characteristic diffraction peaks of GO at 2θ 10 – 12° for TiO_2 /GO composites were also not observed since its amount was negligible compared to TiO_2 , and its diffraction intensity was relatively low (Saravani et al. 2019; Yadav and Kim 2016; Štengl et al. 2013). The crystallite size of anatase in TiO_2 -GO and TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 was about 22–23 nm, indicating that the incorporation of GO in the TiO_2 structure has little influence on the crystallite size of the TiO_2 phase structure.

For 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 composite, all the characteristic diffraction peaks can be assigned to ZnFe_2O_4 or anatase TiO_2 , confirming the combination of ZnFe_2O_4 with GO- TiO_2 . The most intense diffraction peak of zinc ferrite particles in the XRD pattern of 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 composite became weaker than that of ZnFe_2O_4 due to even distribution and relatively lower content in the final composite structure. The BET surface area varied from $11.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ to $24.5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

The morphology of the obtained 2D TiO_2 was examined by SEM microscopy analysis. Based on that, it can be concluded that TiO_2 obtained by lyophilization is characterized by a two-dimensional structure, as presented in Fig. 2.

The TEM microscopic analyses confirmed the formation of a 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 nanocomposite structure with a total particle size of the composite of about 30–40 nm (Fig. 3a and b). The particles are flaky (2D structure) and contain GO embedded with zinc ferrite. The layer spacing equal to 0.35 nm (Fig. 3c) referred to (101) planes of TiO_2 . For 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 composite, the lattice spacings of 0.235 nm and 0.423 nm were also distinguished, indicating the presence of (311) and (111) planes of ZnFe_2O_4 . Moreover, lattice fringes from the HRTEM results also give additional information about inter-planar distance d_{002} for GO equaled 0.71 nm (Mukhopadhyay et al. 2016;

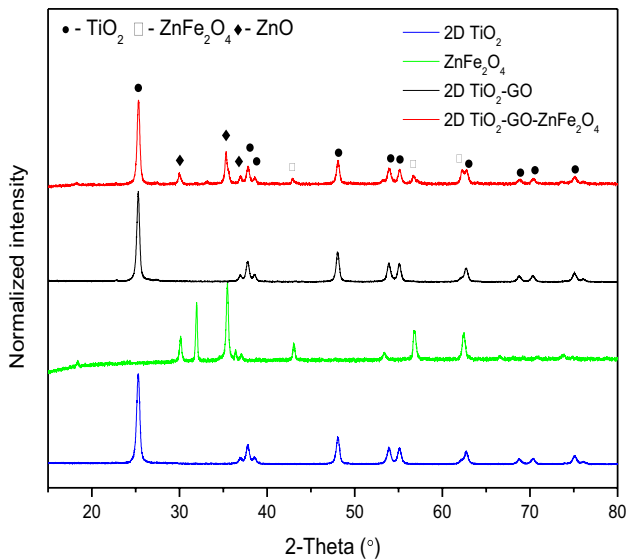


Fig. 1 XRD diffraction patterns of the ZnFe_2O_4 , 2D TiO_2 , 2D TiO_2 -GO, and 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 magnetic photocatalysts

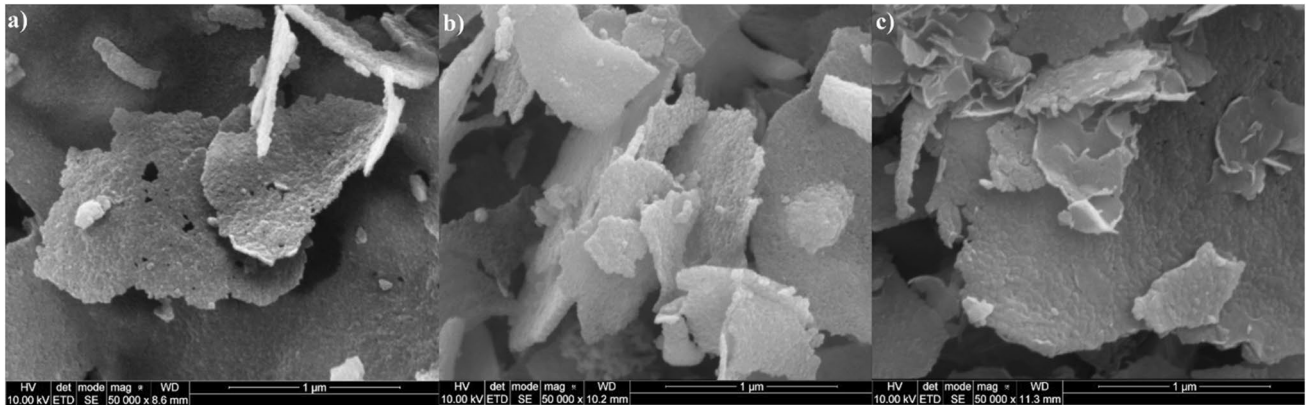
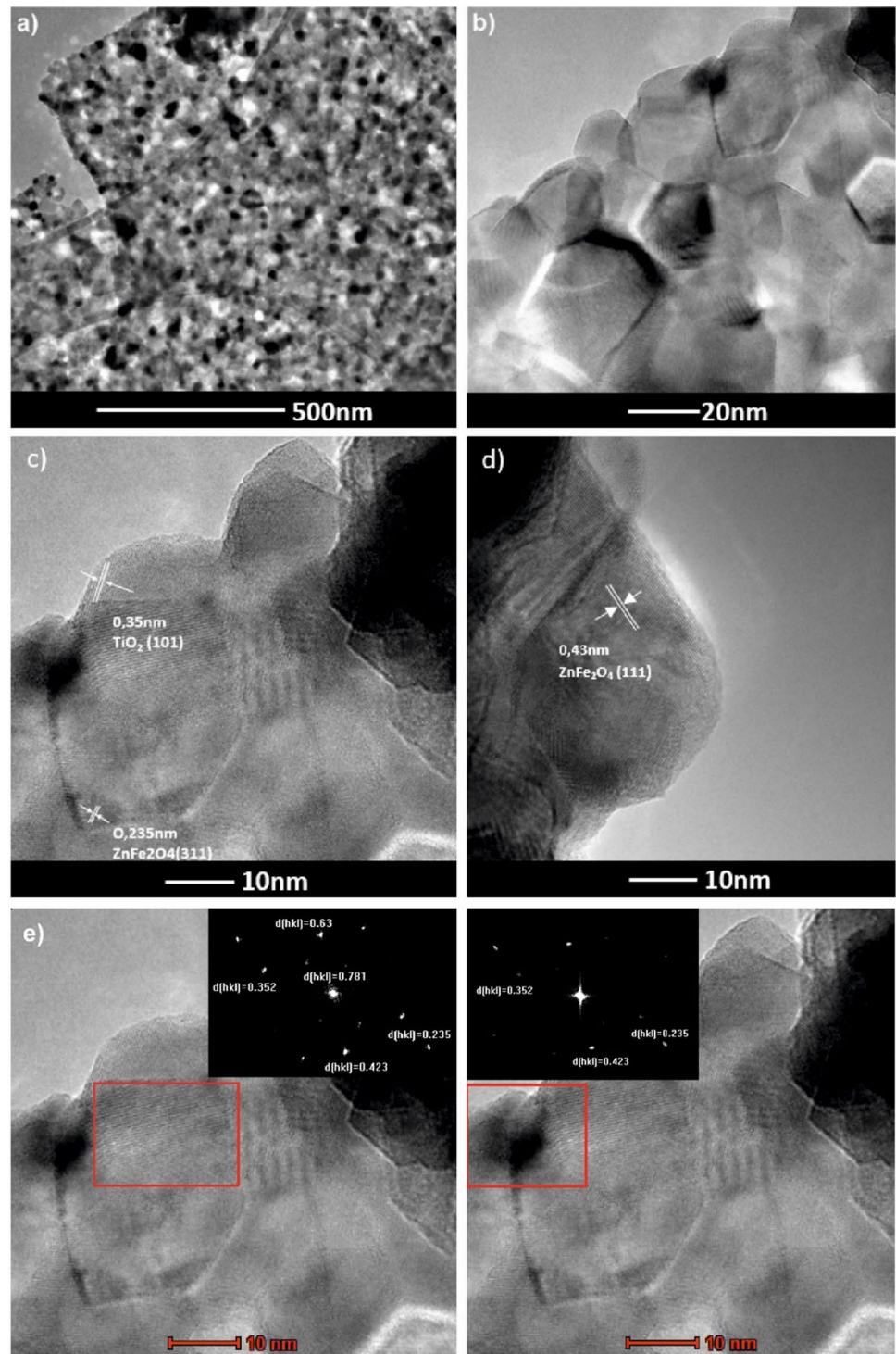


Fig. 2 SEM analysis of TiO_2 nanosheets after lyophilization (a and b) and after calcination at 700°C (c)

Fig. 3 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 composite (**a** and **b**) TEM images, (**c** and **d**) HRTEM with marked lattice spacing for TiO_2 and ZnFe_2O_4 , and (**e**) TEM images of composite with fast Fourier transform results (inset)



Lemine et al. 2011). Based on STEM images and mapping of the selected area, graphene oxide layers are intercalated in 2D TiO_2 and embedded with ZnFe_2O_4 (see Fig. 4). Energy dispersion spectroscopy (EDS) confirmed the presence of Zn, Fe, C, O, and Ti in the structure of the photocatalytic material. Signals for Zn and Fe occurred in the same area inside the structure, and signals for C, O, and Ti outside

the magnetic particle structure. In the composite, graphene oxide consists of several layers.

The optical absorption properties of the magnetic photocatalysts are presented in Fig. 5. The analyzed samples absorb UV light due to the sp-d interaction between valence band electrons of O and d electrons of Ti or Zn/Fe atoms in TiO_2 and ZnFe_2O_4 structures, respectively.

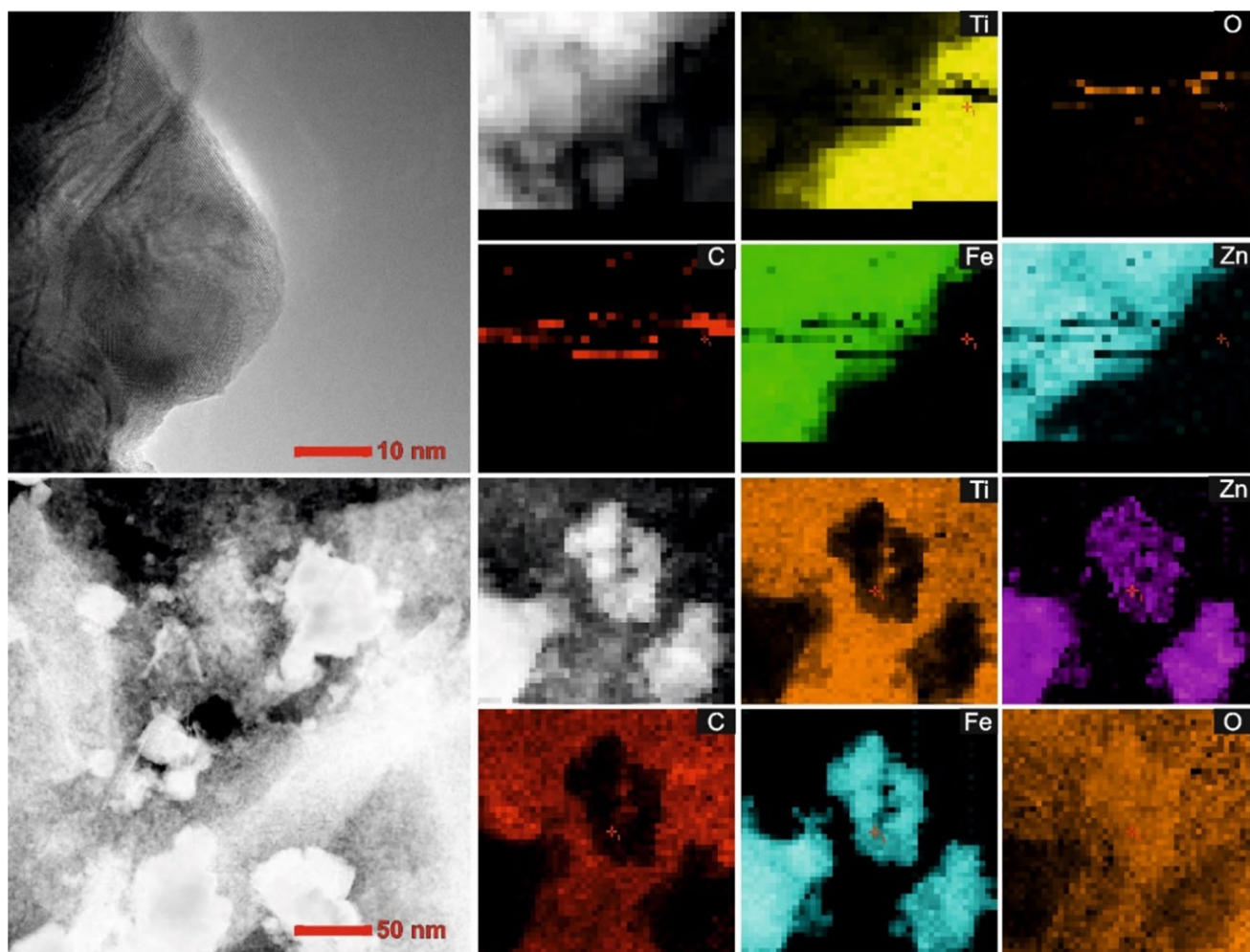


Fig. 4 Morphology (TEM images) and mapping of the 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ photocatalyst

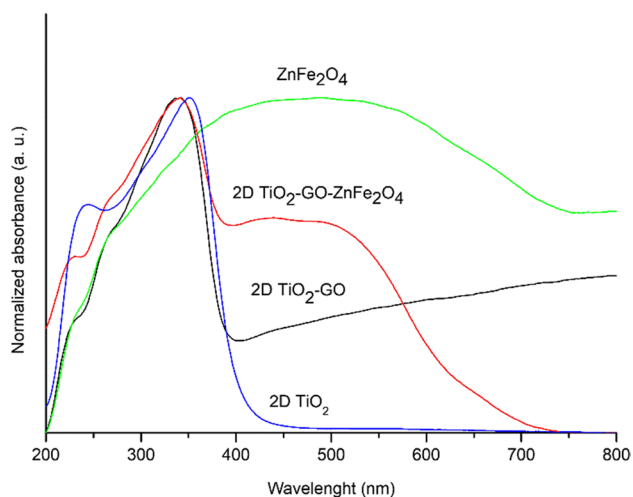


Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of ZnFe_2O_4 , pure 2D TiO_2 , 2D $\text{TiO}_2\text{-GO}$, and 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite

The light absorption edge in the ultraviolet region for 2D titania particles was about 400 nm. For 2D $\text{TiO}_2\text{-GO}$ and $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composites, the absorption was markedly redshifted after incorporating ZnFe_2O_4 with GO and TiO_2 layer. The ternary composite absorbs light in UV–vis light; therefore, solar light can be used for photocatalytic degradation of emerging contaminants in the presence of 2D/2D $\text{TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ particles. Obtained spectra were transformed into the Kubelka–Munk function, and the Tauc transformation was used to determine the optical bandgap energy. As expected, the ZnFe_2O_4 ferrite sample exhibited low bandgap energy of 1.5 eV, which widened after hydrothermal treatment with GO. The bandgap energy for 2D TiO_2 was 3.2 eV.

According to the literature, the energy bandgap of pure TiO_2 particles depends on the polymorphs and is reported at ~ 3.0 eV for rutile and 3.2–3.3 eV for anatase. The energy bandgap for 2D $\text{TiO}_2\text{-GO}$ was 2.9 eV. The extended light absorption in the visible light of $\text{TiO}_2\text{-GO}$ can be ascribed

to the formation of Ti–O–C covalent bonds between oxygen groups from GO and Ti atoms promoted during the hydrothermal treatment (Ti–O–C). The energy bandgap of TiO₂-GO composite with magnetic particles of ZnFe₂O₄ was about 2.85 eV.

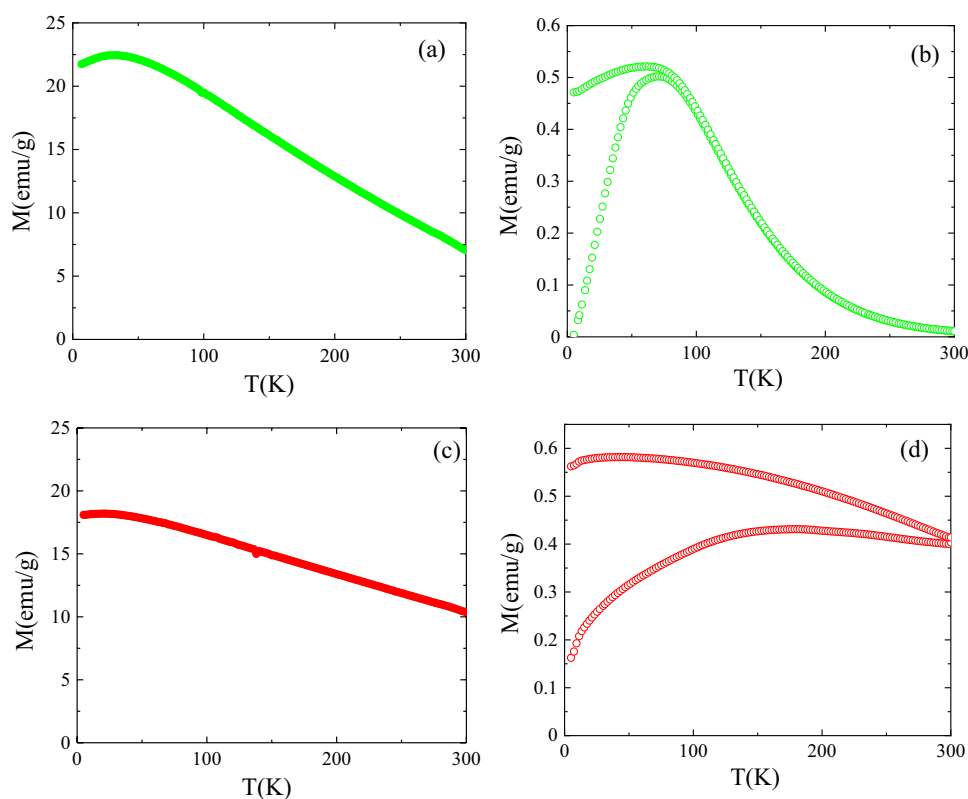
Figure 6 shows the high field magnetization, M , (applied magnetic field $\mu_0 H = 6$ T) versus temperature, T , and zero-field-cooled and field-cooled (ZFC–FC) magnetization curves obtained at 50 Oe for the ZnFe₂O₄ nanoparticles and the 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite. Bulk ZnFe₂O₄ is anti-ferromagnetic with Néel temperature, $T_N = 10$ K, displaying reduced magnetic susceptibility at 300 K. Bulk Zn ferrite is a normal spinel, where Fe³⁺ cations anti-ferromagnetically coupled occupy octahedral (B) sites, and Zn²⁺ cations (non-magnetic) are preferentially located at the tetrahedral A positions (Antic et al. 2013). However, ferrimagnetic behavior is usually found at the nanoscale as a consequence of the cation redistribution between octahedral and tetrahedral sites and the occurrence of mixed states (i.e., Fe³⁺ cations in both B and A sites). This behavior can be confirmed in Fig. 6a, where the high field magnetization evolves with temperature similarly to reported ZnFe₂O₄ ferrimagnetic nanoparticles (Gómez-Polo et al. 2018).

Furthermore, the occurrence of a maximum value in the ZFC magnetization curve around 75 K (see Fig. 6a) confirmed the superparamagnetic behavior of the Zn ferrite nanoparticles with characteristic blocking temperature, T_B

• 75 K. However, slight changes in the magnetic response are found in the 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite, mainly in the ZFC–FC magnetisation curves (see Fig. 6d).

The shift of the wide maximum in the ZFC magnetization toward higher temperatures would be compatible with wide size distribution and an increase in the mean nanoparticle size. Nevertheless, no significant changes can be detected in the high-field magnetization (see Fig. 6c) compared with the initial ZnFe₂O₄ nanoparticles. It should be noted that the superparamagnetic behavior (anhysteretic magnetic behavior at temperatures above T_B) is of relevance considering the photocatalytic applications since it enables a better dispersion of the nanoparticles due to the absence of inter-particle magnetic interactions. Additionally, a high magnetic susceptibility facilitates nanoparticle extraction from the medium in which they are immersed through the application of an external magnetic field. In the present samples, anhysteretic M - H at 300 K hysteresis loops can be deduced from Fig. 7 in the initial ZnFe₂O₄. However, for the 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite, non-zero coercivity ($H_c \approx 30$ Oe) and magnetization at the remanence ($M_r \cdot 0.4$ emu/g), close to the SQUID detection limit, are detected and ascribed to the larger magnetic ferrite nanoparticles. However, these low values, close to the anhysteretic response, confirm the utility of the composite for photocatalytic applications (i.e., reduced magnetic inter-particle interactions).

Fig. 6 High field magnetization, M , (applied magnetic field $\mu_0 H = 6$ T) versus temperature, T , for (a) ZnFe₂O₄ nanoparticles and (c) 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite. Zero-field-cooled and field-cooled (ZFC–FC) magnetization curves obtained at 50 Oe for (a) ZnFe₂O₄ nanoparticles and (d) 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite



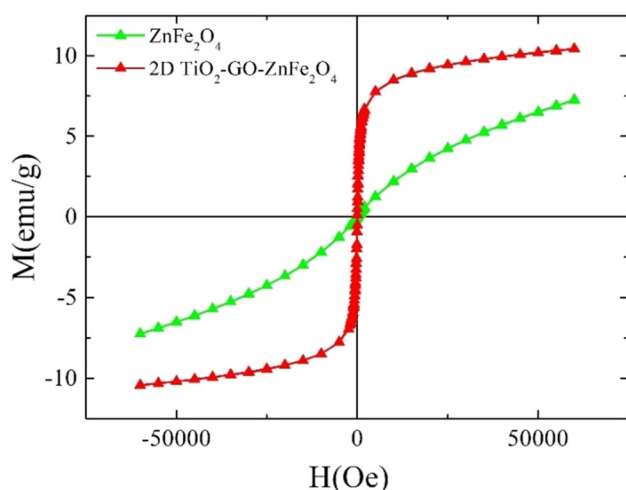


Fig. 7 Room temperature M - H hysteresis loops ZnFe_2O_4 nanoparticles and (c) $2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite

Furthermore, the remarkable increase in the magnetic susceptibility (i.e., magnetization at low applied magnetic fields) in this composite sample would enhance the recycling and magnetic separation capability of the photocatalyst.

Photocatalytic degradation of ibuprofen in the presence of $2\text{D}/2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites

Chemical adsorption takes place in graphene-based materials. This adsorption mechanism is based on the interaction with π -electron of the graphitic rings, π - π interaction, and hydrogen bond (Liu et al. 2020; Guedidi et al. 2013; Low et al. 2017). Therefore, before the photocatalytic analysis, the adsorption properties of the composite materials were

studied and presented in Fig. 8a. The obtained photocatalysts revealed relatively low adsorption of ibuprofen during 120 min of the process. Besides, no relationship was noticed between the ability of photocatalysts to adsorb organic pollutants and the specific surface area.

The photodegradation properties of ZnFe_2O_4 were similar to ibuprofen depletion during photolysis. The highest photocatalytic degradation was observed for $\text{TiO}_2\text{-GO}$ nanosheets and $2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite. The photocatalytic decomposition of ibuprofen reached 90% in only 20 min of photodegradation under simulated solar light (see Fig. 8b). During the next 20 min (after 40 min of irradiation), about 99% and 97% were degraded for $2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ and $2\text{D TiO}_2\text{-GO}$, respectively. The combination of $2\text{D TiO}_2\text{-GO}$ with zinc spinel ferrite does not deteriorate the photocatalytic properties and allows to take advantage of high photocatalytic activity under solar light and magnetic separation properties. In this regard, the hybrid nanocomposite of $2\text{D}/2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ determines photocatalyst new and improved properties.

Furthermore, the $2\text{D}/2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite material was selected for the reusability studies. The five subsequent cycles were performed to examine the photocatalytic stability of the magnetic photocatalyst after its recovery, as presented in Fig. 9a.

After each run of ibuprofen degradation, a defined amount of IBU was added to the reactor to attain the initial concentration of $21 \text{ mg}/\text{dm}^3$; then, next photodegradation cycle was started. This procedure mitigates the risk of the impact of photocatalyst amount change or kinetics change due to fresh/new photocatalyst add-ons or any potential photocatalyst surface changes during the drying process. Therefore, it can be understood as “perfect separation and reuse” of photocatalyst. The $2\text{D}/2\text{D TiO}_2\text{-GO-ZnFe}_2\text{O}_4$ composite

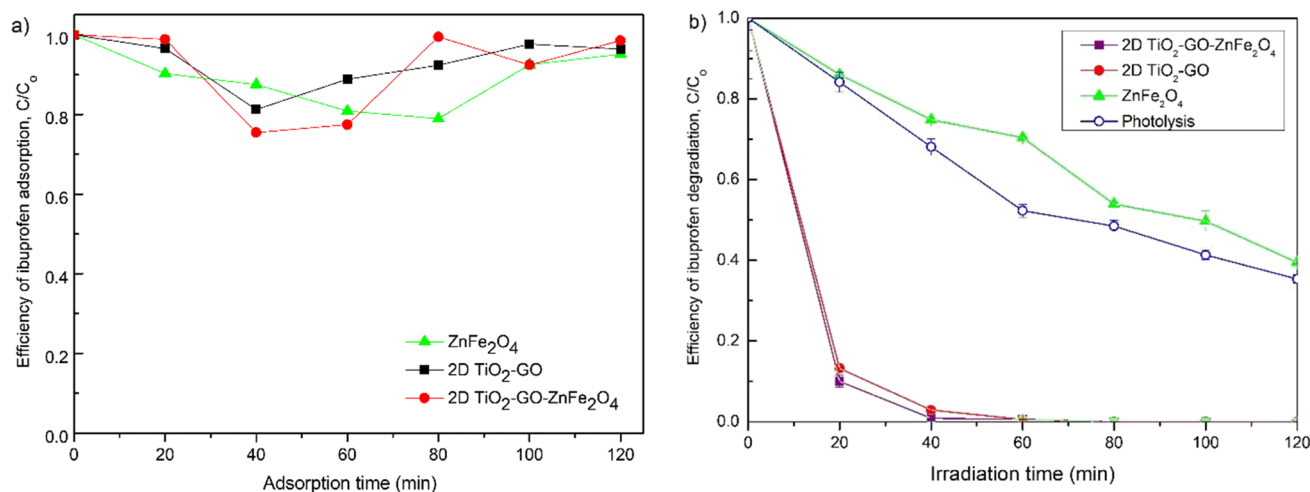


Fig. 8 The efficiency of ibuprofen degradation in the photocatalytic reaction under UV–vis light irradiation

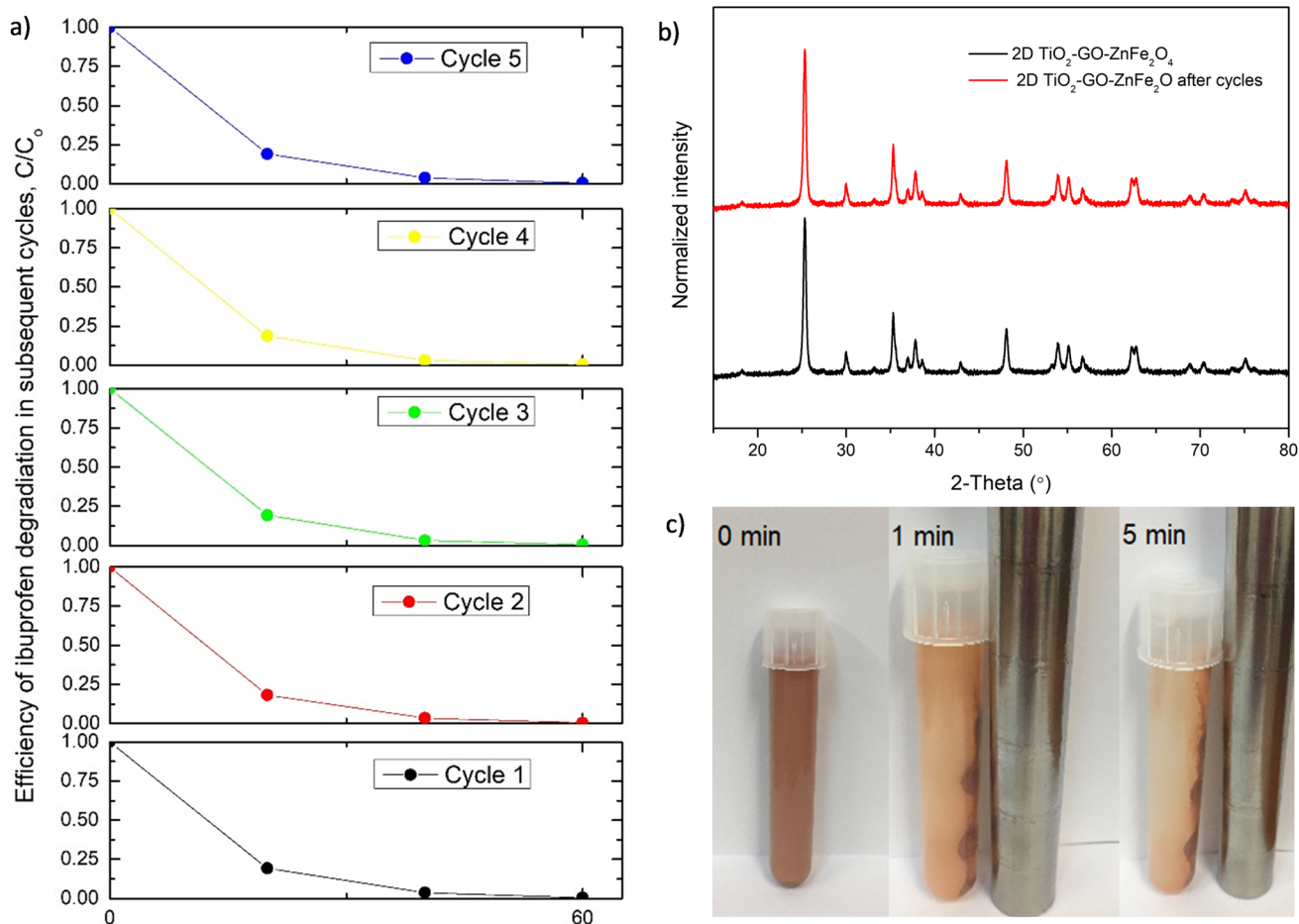


Fig. 9 The efficiency of ibuprofen degradation in the presence of 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst measured in the five subsequent cycles of degradation (a), XRD diffractograms of 2D/2D

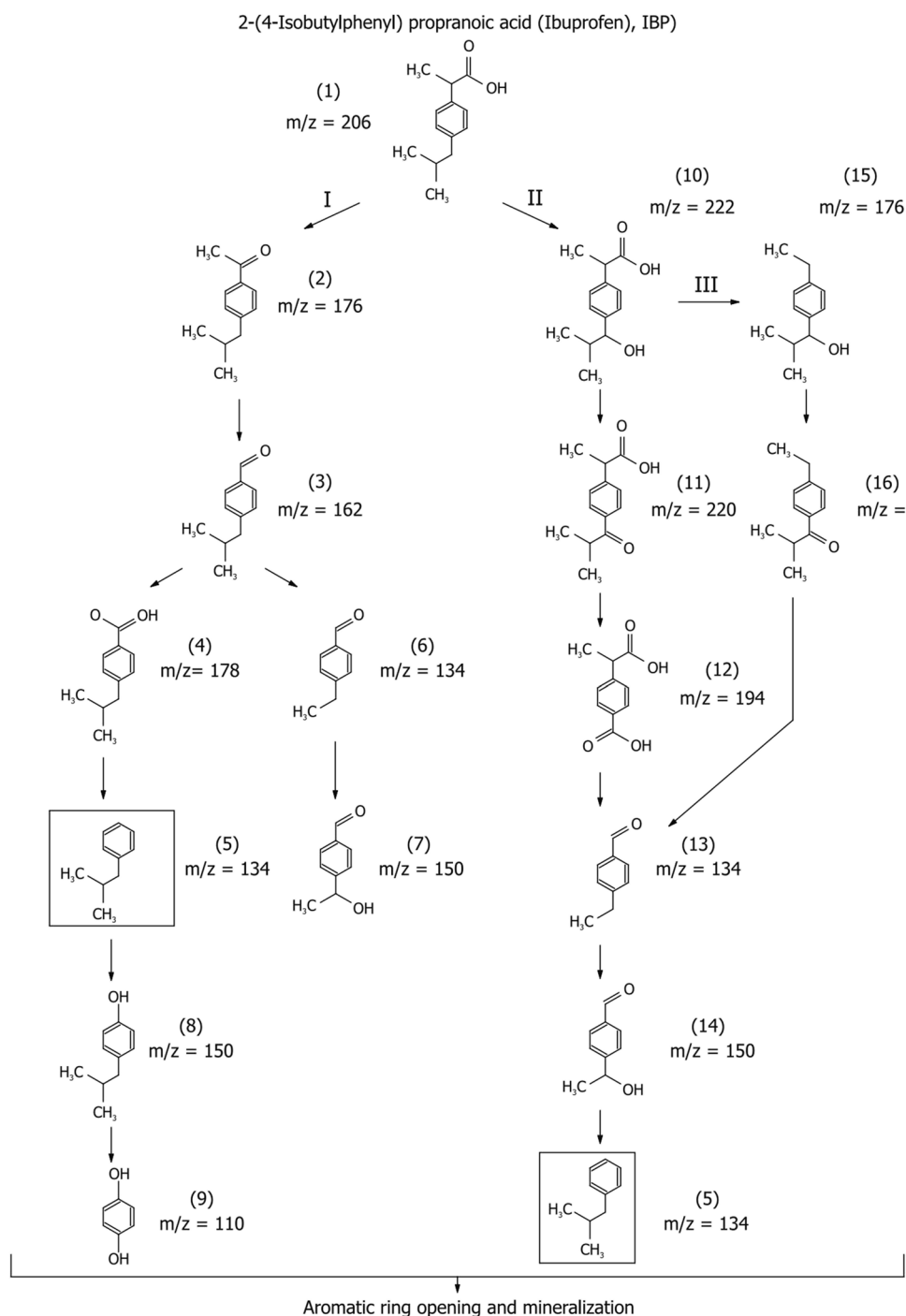
TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst before and after the subsequent cycles of degradation (b), and magnetic photocatalyst separation after 1 min and 5 min (c)

showed excellent stability without any changes in the structure of the composite material in the subsequent cycles of photocatalytic degradation (Fig. 9a and b). High photocatalytic degradation efficiency was maintained after the fifth subsequent cycle without any significant changes in ibuprofen degradation and mineralization. The TOC reduction $TOC_0 - TOC_t / TOC_0$ for each cycle amounted to 0.62 ± 0.04 . After the fifth irradiation cycle, the photocatalyst was magnetically separated (Fig. 9c). The use of zinc ferrite as a magnetic material allowed the separation of more than 96% of the entire photocatalyst nanoparticles from the suspension in less than 5 min, including loss of photocatalyst during drying before use in the next cycle.

Further LC-MS analyses were performed to identify reaction intermediates and understand the mechanism of IBU degradation during the photocatalytic process. The results showed that 2D TiO₂-GO and 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalysts effectively degraded IBU. The phenolic compounds or aromatic carboxylic

acids were detected as intermediates of ibuprofen photodegradation. Molecular structures for the intermediate were proposed based on ion molecular weights and MS fragmentation patterns. The proposed pathways of IBU degradation are presented in Fig. 10. First, 2-(4-isobutylphenyl) propanoic acid (ibuprofen, IBU) hydroxylation results in the formation of 2-(4-isobutylacetophenone) (2). Further demethylation leads to the loss of the terminal -CH₃ group producing 4-isobutylbenzaldehyde (3), which can be hydroxylated to carboxylic acid derivative (4), or its isobutyl group can be demethylated to 4-ethylbenzaldehyde (6) and 4-(1-hydroxyethyl)benzaldehyde (7). Finally, through the decarboxylation yielding to isobutylbenzene (5), which is hydroxylated to the phenolic derivative (8) and (9). Then, oxidation leads to aromatic rings opening by the radical attack and producing short-chain organic acids, further mineralizing to CO₂ and H₂O. In pathway II, 2-(4-isobutylphenyl) propanoic acid (1) is hydroxylated to 2-(4-(1-hydroxy-2-methyl propyl)phenyl)propanoic

Fig. 10 The possible ibuprofen degradation pathways in the presence of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst under simulated solar light



acid (3) and further transformed into the carboxylic acid derivative (12). The decarboxylation and isobutyl group demethylation give (13) further hydroxylated to form (14). Finally, the decarboxylation leads to the formation of isobutylbenzene, which is hydroxylated to the phenolic derivatives. The third pathway of IBU degradation is direct demethylation. In the first stage, the IBU is hydroxylated, and 2-(4-(1-hydroxy-2-methyl propyl)phenyl)propanoic acid is formed. Subsequently, decarboxylation of this

intermediate leads to the formation of 1-(4-ethyl phenyl)-2-methyl propan-1-ol (15), which is further demethylated and hydroxylated to form isobutylbenzene (5). Finally, the reactive oxygen species are involved in degradation, which attacks the phenyl ring yielding simple aromatic organic compounds generation, e.g., hydroquinone. Then, the phenyl ring in these compounds disintegrates, and short-chain organic acids are produced, which are further mineralized to CO₂ and H₂O.

Identification of reactive species and mechanism of ibuprofen photodegradation

In order to confirm the mechanism of ibuprofen photocatalytic degradation, reactive oxygen species participating in the photocatalytic process were analyzed in reference experiments in the presence of scavengers. In this regard, the photocatalytic activity of the most active 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst in the presence of tert-butanol (hydroxyl radical scavenger, •OH), benzoquinone (superoxide radical scavenger, •O₂⁻), sodium azide (singlet oxygen, ¹O₂⁻ scavenger), ammonium oxalate (h⁺ scavenger), and silver nitrate (e⁻ scavenger) was investigated. Photocatalytic degradation of ibuprofen determined without scavengers served as the reference sample. The introduction of t-BuOH, which captures photogenerated hydroxyl radicals, slightly affected the efficiency of IBU degradation (see Fig. 11). However, the photocatalytic efficiency was significantly reduced in the presence of benzoquinone and sodium azide, indicating that •O₂⁻ and ¹O₂ play an important role in the photodegradation of ibuprofen.

Electron spin resonance is one of the most sensitive methods for free radicals detection. However, superoxide or hydroxyl radicals have too short lifetime to detect such radicals directly by ESR. In order to obtain a more stable adduct that could be detected and identified by ESR, PBN as a spin trap for short-lived radicals was used. The broad range of ESR spectra of the sample before irradiation and several dozen minutes after the end of irradiation are presented in Fig. 12. For irradiated and non-irradiated samples, the spectra consist of broad, non-symmetrical line characteristic of ferrite nanoparticles (Li et al. 1996;

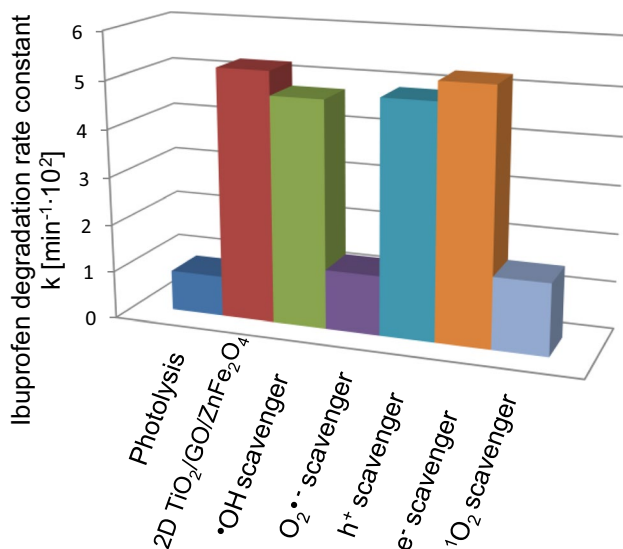


Fig. 11 Photocatalytic degradation of IBU for 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ photocatalyst in the presence of •OH, •O₂⁻, h⁺, e⁻, and ¹O₂ scavengers

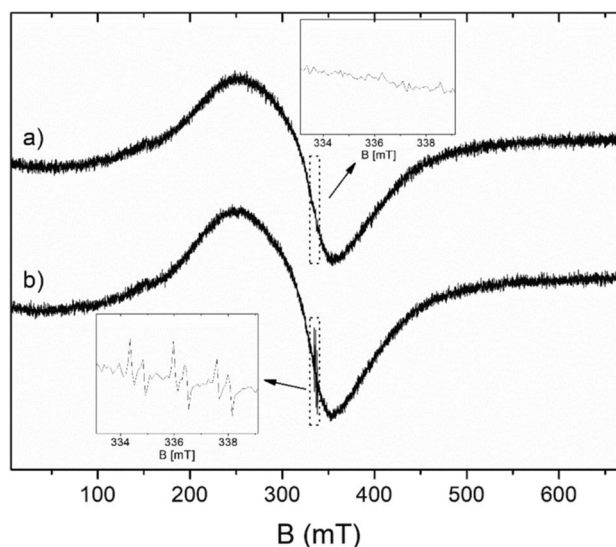


Fig. 12 ESR spectra of the aqueous suspension of 2DTiO₂/GO/ZnFe₂O₄ performed under aerobic conditions in the presence of PBN spin trap. (a) Non-irradiated sample and (b) irradiated sample. The inserts show the parts of the spectra near the g-factor 2.0056

Naseri et al. 2011; Coskun and Korkmaz 2014; Naseri et al. 2014). As presented in the inserts of Fig. 12, the lines which can be assigned to radicals appear only in the spectrum of the irradiated sample.

Furthermore, the ESR spectra were analyzed under aerobic conditions (Fig. 13a) and hypoxic conditions (Fig. 13b). Without light exposure, the presence of any radicals in the sample was not observed (spectrum 1 in Fig. 13a and b). Within tens of seconds of irradiation, a gradual increase of ESR lines was observed (spectra 2 and 3 in Fig. 13a and b), and a distinct triplet of doublets was formed (radical A), which indicated the interaction of an unpaired electron with a nitrogen nucleus and a proton. The radical A was described by the spin Hamiltonian parameters presented in Table 2 and can be attributed to PBN-OH radical adduct (Dodd and Jha 2011; Tero-Kubota et al. 1982; Harbour et al. 1974). This radical adduct is created if a short-lived hydroxyl radical is trapped by PBN. Even during irradiation, the second paramagnetic complex B appears in the spectrum (see the last small line in spectra 3, Fig. 13a and b). Upon termination of irradiation (spectra 4 and 5 in Fig. 13a and b), the spectrum continues to change, and the intensity of paramagnetic complex B increases and complex A decreases. This is evidence of the conversion of complex A into complex B. About one thousand seconds after the end of irradiation, only the B radical was released into the spectrum. This is believed that the stable complex B is the benzoyl spin adduct, resulting from the decomposition of PBN (Dodd and Jha 2011; Tero-Kubota et al. 1982).

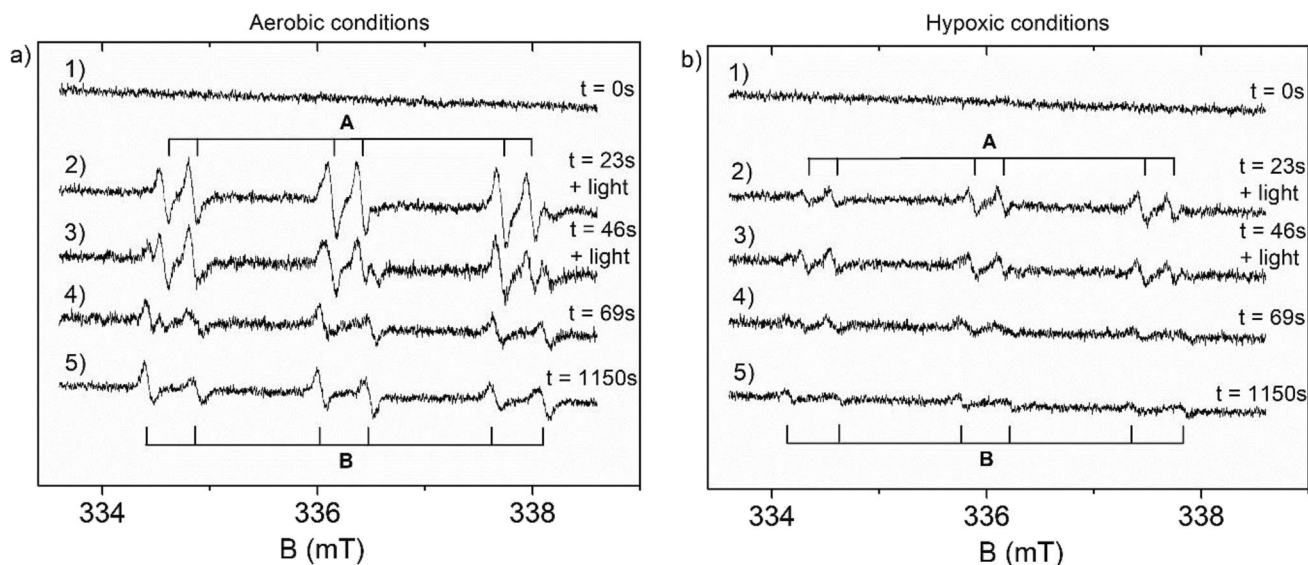


Fig. 13 ESR spectra recorded under aerobic (a) and hypoxic conditions for (1) non-irradiated sample, (2–3) spectra recorded during light irradiation, (4–5) spectra recorded after irradiation was finished.

Table 2 Hyperfine constants of nitrogen (A^N) and hydrogen (A^H), and g-factor for radicals created after UV irradiation

Radical adduct	A^N (mT)	A^H (mT)	g-factor
A	1.56 ± 0.01	0.27 ± 0.01	2.0057 ± 0.0001
B	1.60 ± 0.01	0.46 ± 0.01	2.0056 ± 0.0001

It should be noted that for both cases, i.e., hypoxic and aerobic conditions, ESR detected the same kinds of paramagnetic centers: hydroxyl radical and benzoyl spin adduct. However, the ESR spectra of the sample recorded under aerobic conditions (Fig. 13a) are at least twice as intense as those corresponding to hypoxic conditions (Fig. 13b).

Photoexcitation of TiO_2 can create a valence band hole h_{vb}^+ and e_{eb}^- pair (A):

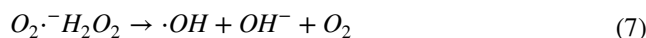
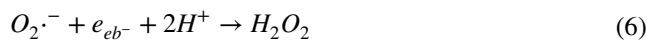


In the presence of water molecules or hydroxide ions, the positive holes can generate hydroxyl radicals, while the conduction band electrons change the oxidation state of titanium ions (Dodd and Jha 2011; Cho et al. 2005):



The recording time of each spectrum was approximately 23 s. The numbers on the right side of the figure represent the starting time of each record

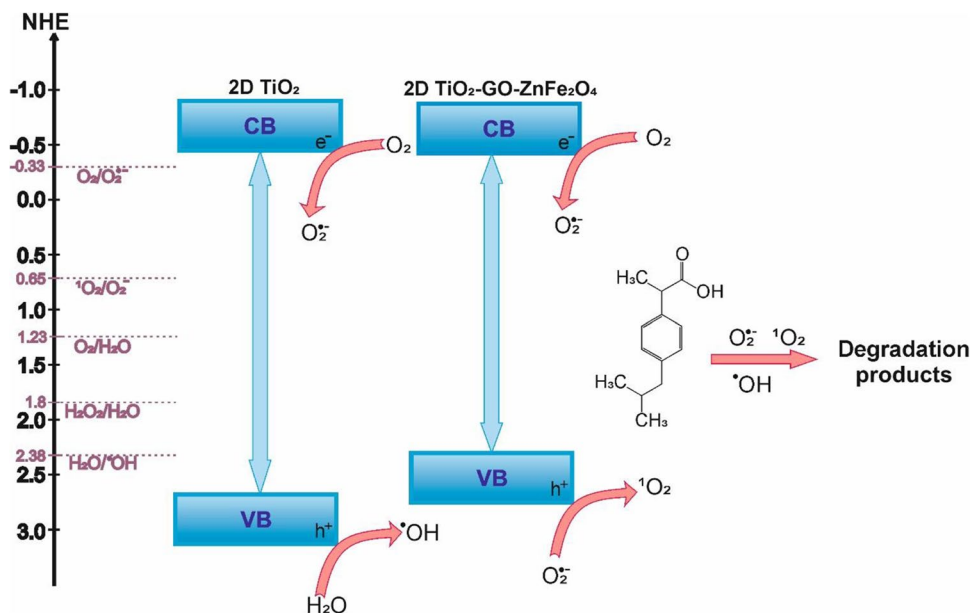
Under aerobic conditions, superoxide radicals are created (Eq. 5), which can be transformed into hydrogen peroxide (Eq. 6) or hydroxyl radicals (Eq. 7). Moreover, Eq. 8 indicates that the hydroxyl radical may be formed by the interaction of hydrogen peroxide with a conduction band electron.



The above difference in the ESR spectra intensity strongly suggests that superoxide radicals are generated by irradiation, but their lifetime is too short to be trapped by PBN and detected by ESR. The higher intensity of the ESR spectrum for the sample under aerobic conditions is due to the transformation of superoxide radicals to hydroxyl radicals, as described directly by Eq. 7 and indirectly by Eq. 6 and 8.

Figure 14 shows a graphical presentation of the photocatalyst band edges position and charge transfer during excitation with a light greater than its bandgap energy. For n-type semiconductors, the flat band potential is almost equal to the conduction band potential. The flat

Fig. 14 Schematic representation of 2D TiO₂ and 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ band structure and excitation under UV–vis light



band potential of 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ was -0.56 V vs. NHE. The valence band edge location estimated according to a value of the flat band edge position and bandgap energy was 2.34 V vs. NHE.

According to the obtained results, 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ can effectively oxidize H₂O to oxygen and reduce oxygen into superoxide radicals (Eq. 5). Furthermore, singlet oxygen can be produced by the oxidation of the superoxide radical anion (Eq. 10). The band structure of the 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite correlates with significant inhibition of ibuprofen degradation in the presence of benzoquinone as a [•]O₂⁻ scavenger and sodium azide as a ¹O₂ scavenger, suggesting that the degradation mechanism involving superoxide radicals and singlet oxygen plays a crucial role. Furthermore, the presented results correspond with the electronic spin resonance ESR analysis, indicating the significant involvement of superoxide radicals in the IBU photodegradation. The graphene oxide CB band position is below the 2D TiO₂ CB position (Low et al. 2017; Xiang et al. 2011). Therefore, the intercalation of graphene oxide in the structure of 2D TiO₂-based composite enhances the photocatalytic activity of TiO₂ due to the fast migration of conduction band electrons from the photocatalyst to graphene oxide. The transfer of e⁻ elongates the lifetime of holes in the VB of TiO₂. Accumulated electrons participate in superoxide anion radical generation from oxygen, whereas photogenerated holes participate in singlet oxygen production as a main reactive oxygen species taking part in the photocatalytic oxidation reaction.

Toxicity assessment

According to the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals, ibuprofen is classified as a compound that is harmful to aquatic organisms (Ortiz de García et al. 2014). The toxicity of IBU degradation products may differ from the initial compound. Therefore, it is necessary to examine the toxicity of the IBU solution during the photocatalytic process. The solutions of IBU photodegradation were tested for their toxicity toward *Vibrio fischeri*. The EC₅₀ obtained for the initial IBU solution was equal to 59.05%, which leads to EC₅₀ = 11.81 mg·dm³. The determined EC₅₀ value of IBU toxicity toward *Vibrio fischeri* bacteria complies with literature data EC₅₀ = 12.1 mg·dm³ (Ortiz de García et al. 2014). The following TU₅₀ value was equal to 8.467, qualifying the IBU solution as a toxic compound following the toxic unit classification (Dökmeci et al. 2014).

The photolytic treatment caused an increase in the toxicity of IBU solution. After 120 min of IBU photolysis under UV–vis irradiation, the EC₅₀ value of the remaining solution reached 32.47%. Based on the IBU degradation efficiency for photolysis (IBU degradation efficiency equaled 64%), the removal of pharmaceutical during the photolytic process is incomplete. IBU residue, combined with toxic by-products, increased the reaction mixture toxicity.

The photocatalytic process in the presence of 2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ resulted in a significant decrease in the toxicity of the solution, reaching an EC₅₀ value equal to 98.29%. The residual toxicity of the examined sample

can be caused by trace amounts of by-products such as 1-(4-ethyl phenyl)-2-methyl propan-1-ol, whose presence was confirmed by LC–MS analysis.

Conclusions

In summary, the 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ magnetic photocatalyst was successfully synthesized using the fluorine-free lyophilization method and applied for the first time in the photodegradation of ibuprofen. The STEM images and mapping of the selected area showed that graphene oxide layers are intercalated in 2D TiO₂ and embedded with ZnFe₂O₄. The obtained nanocomposite 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ showed a nearly anhysteretic magnetic response, together with a high initial magnetic susceptibility value, enabling effective magnetic separation. The valence band edge location estimated according to a value of the flat band edge position and bandgap energy correlates with significant inhibition of IBU degradation in the presence of superoxide radicals. Furthermore, the photodegradation tests in the presence of scavengers and the electronic spin resonance ESR analysis indicated the significant involvement of superoxide radicals and singlet oxygen in the IBU photodegradation. Based on LC–MS analysis, intermediates were determined in the photocatalytic reaction, and a pathway of photodegradation was proposed. For 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite, ibuprofen photocatalytic degradation reached 90% in only 20 min, which proved that the 2D magnetic composite is a promising photocatalyst for the degradation of active pharmaceutical ingredients under solar light. The photolysis of ibuprofen led to the formation of more toxic intermediates than the parent compound, whereas photodegradation in the presence of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ composite led to non-toxic and more susceptible to biodegradation intermediates.

Acknowledgements This research was financially supported by the Polish National Science Centre, grant no. 2018/30/E/ST5/00845. Student Eryka Mrotek for the help in toxicity tests is highly acknowledged. Grant PID2020-116321RB-C21 funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 is also acknowledged.

Author contribution Conceptualization, methodology, supervision, draft preparation, writing—review and editing, project administration, and funding acquisition were done by Anna Zielińska-Jurek; synthesis of the photocatalysts, characterization of the photocatalysts, and draft preparation were done by Izabela Malinowska; HPLC-TOFMS analysis was done by Paweł Kubica; ESR/EPR analysis was done by Adam Ostrowski and Waldemar Bednarski; magnetic property analyses and writing—review and editing were done by Cristina Gómez Polo and Laura Carvera.

Data availability We declared that the data and materials presented in this paper are reliable.

Declarations

Ethics approval Not applicable.

Consent to participate We consent to participate in this manuscript.

Consent for publication We consent to publish this manuscript.

Competing interests The authors declare no competing interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50:1319–1330
- Antic B, Perovic M, Kremenovic A, Blanus J, Spasojevic V, Vulic P, Bessais L, Bozin ES (2013) An integrated study of thermal treatment effects on the microstructure and magnetic properties of Zn–ferrite nanoparticles. *J Phys: Condens Matter* 25:086001
- Buser HR, Poiger T, Muller MD (1999) Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environ Sci Technol* 33:2529–2535
- Cho M, Chung H, Choi W, Yoon J (2005) Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Appl Environ Microbiol* 71:270–275
- Coskun M, Korkmaz M (2014) The effect of SiO₂ shell thickness on the magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles. *J Nanopart Res* 16:2316
- Dodd NJF, Jha AN (2011) Photoexcitation of aqueous suspensions of titanium dioxide nanoparticles: an electron spin resonance spin trapping study of potentially oxidative reactions. *Photochem Photobiol* 87:632–640
- Dökmeci A, Dökmeci I, Ibar H (2014) The determination of single and mixture toxicity at high concentrations of some acidic pharmaceuticals via *Aliivibrio fischeri*. *Environmental Processes* 1:95–103
- Dudziak S, Kowalkińska M, Karczewski J, Pisarek M, Siuzdak K, Kubiak A, Siwińska-Ciesielczyk K, Zielińska-Jurek A (2021) Solvothermal growth of 0 0 1 exposed anatase nanosheets and their ability to mineralise organic pollutants. The effect of alcohol type and content on the nucleation and growth of TiO₂ nanostructures. *Appl Surf Sci* 563:150360
- Erim B, Cigeroglu Z, Bayramoglu M (2021) Green synthesis of TiO₂/GO/chitosan by using leaf extract of *Olea europaea* as a highly efficient photocatalyst for the degradation of cefixime trihydrate under UV-A radiation exposure: an optimisation study with d-optimal design. *J Mol Struct* 1234:130194
- Flippin JL, Huggett D, Foran CM (2007) Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquat Toxicol* 81:73–78

- Gagne F, Blaise C, Andre C (2006) Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicol Environ Saf* 64:329–336
- Gómez-Polo C, Recarte V, Cervera L, Beato-López JJ, López-García J, Rodríguez-Velamazán JA, Ugarte MD, Mendonça EC, Duquetal JGS (2018) Tailoring the structural and magnetic properties of Co-Zn nanosized ferrites for hyperthermia applications. *J Magn Mater* 465(1):211–219
- Guedidi H, Reinert L, Lévêque JM, Soneda Y, Bellakhal N, Duclaux L (2013) The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon* 54:432–443
- Harbour JR, Chow V, Bolton JR (1974) An electron spin resonance study of the spin adducts of OH and HO₂ radicals with nitrones in the ultraviolet photolysis of aqueous hydrogen peroxide solutions. *Can J Chem* 52:3549–3553
- Hayashi Y, Heckmann LH, Callaghan A, Sibly RM (2008) Reproduction recovery of the crustacean *Daphnia magna* after chronic exposure to ibuprofen. *Ecotoxicology* 17:246–251
- Lee HB, Sarafin K, Peart TE, Svoboda ML (2003) Acidic pharmaceuticals in sewage-methodology, stability test, occurrence, and removal from Ontario samples. *Water Qual Res J Can* 38(4):667–682
- Lemine OM, Bououdina M, Sajieddine M, Al-Saie AM, Shafi M, Khatab A, Al-hilali M, Henini M (2011) Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄. *Physica B* 406:1989–1994
- Li R, Li T, Zhou Q (2020) Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review. *Catalysts* 10:804
- Li X, Lu G, Li S (1996) Synthesis and characterisation of fine particle ZnFe₂O₄ powders by a low temperature method. *J Alloy Compd* 235:150–155
- Liu SH, Tang WT, Chou PH (2020) Microwave-assisted synthesis of triple 2D g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO composites for ibuprofen photodegradation: kinetics, mechanism and toxicity evaluation of degradation products. *Chem Eng J* 387:124098
- Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA (2017) Heterojunction photocatalysts. *Adv Mater* 160–169
- Mukhopadhyay S, Maiti D, Saha A, Devi PS (2016) Shape transition of TiO₂ nanocube to nanospindle embedded on reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity. *Cryst Growth Des* 16(12):6922–6932
- Naseri MG, Halimah MK, Dehzangi A, Kamalianfar A, Saion EB, Majlis BY (2014) A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nanocrystalline synthesised by a thermal treatment method. *J Phys Chem Solids* 75:315–327
- Naseri MG, Saion EB, Hashim M, Shaari AH, Ahangard HA (2011) Synthesis and characterisation of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Solid State Commun* 151:1031–1035
- Nebot C, Gibb SW, Boyed KG (2007) Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 598(1):87–94
- Nguyen-Phan TD, Pham VH, Shin EW, Pham HD, Kim S, Chung JS, Kim EJ, Hur SH (2011) The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chem Eng J* 170:226–232
- Ortiz de García SA, Pinto Pinto G, García-Encina PA, Irusta-Mata R (2014) Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments and wastewater treatment plants. *Ecotoxicology* 23:1517–1533
- Sajan CP, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Yu J, Cao S (2016) TiO₂ nanosheets with exposed 001 facets for photocatalytic applications. *Nano Res* 9(1):3–27
- Saravani AZ, Nadimi M, Aroon MA, Pirbazari AE (2019) Magnetic TiO₂/NiFe₂O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as a recyclable photocatalyst for photocatalytic removal of methylene blue under visible light. *J Alloys Compounds* 803:291–306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.245>
- Sheng L, Liao T, Kou L, Sun Z (2017) Single-crystalline ultrathin 2D TiO₂ nanosheets: a bridge towards superior photovoltaic devices. *Mater Today Energy* 3:32–39
- Suna S, Zhaoa R, Xie Y, Liu Y (2021) Reduction of aflatoxin B1 by magnetic graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and its effect on quality of corn oil. *Food Chem* 343:128521
- Štengl V, Bakardjieva S, Grygar TM, Bludská J, Kormunda M (2013) TiO₂-graphene oxide nanocomposite as advanced photocatalytic materials. *Chem Central J* 7
- Tero-Kubota S, Ikegami Y, Kurokawa T, Sasaki R, Sugioka K, Nakano M (1982) Generation of free radicals and initiation of radical reactions in nitrones — Fe²⁺ - phosphate buffer systems. *Biochem Biophys Res Commun* 108:1025–1031
- Wang L, Peng Y, Nie X, Pan B, Ku P, Bao S (2016) Gene response of CYP360A, CYP314, and GST and whole-organism changes in *Daphnia magna* exposed to ibuprofen. *Comp Biochem Physiol c: Toxicol Pharmacol* 179:49–56
- Xiang QJ, Yu JG, Jaroniec M (2011) Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titaniananosheets. *Nanoscale* 3:3670
- Yadav HM, Kim JS (2016) Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J Alloys Compounds* 668(Part B):123–129

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



POLITECHNIKA
GDAŃSKA



WYDZIAŁ
CHEMICZNY

Gdańsk, 30.10.2023

dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek, prof. PG
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
annjurek@pg.edu.pl

Oświadczenie współautora

Oświadczam, że mój indywidualny wkład w publikacje stanowiące część rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Malinowskiej:

1. I. Malinowska, Z. Ryżyńska, E. Mrotek, T. Klimczuk, A. Zielińska-Jurek, Synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles: The effect of ionic strength, concentration, and precursor type on morphology and magnetic properties, *Journal of Nanomaterials* (2020), doi.org/10.1155/2020/9046219
2. I. Malinowska, E. Mrotek, A. Zielińska-Jurek, *Synteza i charakterystyka nanokompozytów TiO_2 o właściwościach magnetycznych do degradacji zanieczyszczeń organicznych w fazie wodnej*, rozdział w monografii: *Problematyka z zakresu nauk o środowisku – przegląd i badania*, Lublin: Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o. ISBN 978-83-65932-93-8 (2019) 124-136
3. E. Mrotek, S. Dudziak, I. Malinowska, D. Pelczarski, Z. Ryżyńska, A. Zielińska-Jurek, Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ magnetic photocatalyst, *Science of the Total Environment* 724 (2020) 138167
4. I. Malinowska, P. Kubica, P. Madajski, A. Ostrowski, C. Gómez-Polo, L. Cervera, W. Bednarski, A. Zielińska-Jurek, Synthesis, characterization, and application of 2D/2D TiO_2 -GO- ZnFe_2O_4 obtained by the fluorine-free lyophilization method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen, *Environmental Science and Pollution Research* (2022), doi:10.1007/s11356-022-24587-0
5. I. Malinowska, O. Paszkiewicz, A. Markowska-Szczupak, A. Zielińska-Jurek, New trifunctional acrylic water-based paint with self-cleaning, biocidal and magnetic properties, *Ceramics International* (2023), doi:10.1016/j.ceramint.2023.10.166

obejmował zainicjowanie tematyki badawczej, opracowanie koncepcji i metodyki badań, koordynację prac badawczych, dyskusję wyników, redagowanie publikacji oraz pozyskanie funduszy na badania.

Anna Zielińska-Jurek

dr hab. inż. Anna Zielińska-Jurek, prof. PG





**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
e-mail: tomasz.klimczuk@pg.edu.pl

Gdańsk, 17.09.2023

Oświadczenie współautora:

Oświadczam, że jestem współautorem następującej publikacji:

„*Synthesis of CoFe₂O₄ Nanoparticles: The Effect of Ionic Strength, Concentration, and Precursor Type on Morphology and Magnetic Properties*”, Izabela Malinowska, Zuzanna Ryżyńska, Eryka Mrotek, Tomasz Klimczuk, and Anna Zielińska-Jurek, *Journal of Nanomaterials* **9046219** (2020).

Wspólnie z ówczesną doktorantką (Zuzanna Ryżyńska) przeprowadziliśmy badania i analizy proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej i pomiary namagnesowania

Z poważaniem

prof. Tomasz Klimczuk

== Podpisano elektronicznie ==

A2 SYNTEZA NANOCZĄSTEK COFe₂O₄. WPŁY SIŁY JONOWEJ, STĘŻENIA I RODZAJU PREKURSORA NA MORFOLOGIĘ I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE

Tytuł: Synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles. The effect of ionic strength, concentration and precursor type on morphology and magnetic properties

Autorzy: Izabela Malinowska, Zuzanna Sobczak, Eryka Mrotek, Tomasz Klimczuk, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: Journal of Nanomaterials

Rok: 2020

A3 DEGRADACJA ETODOLAKU W OBECNOŚCI FOTOKATALIZATORA MAGNETYCZNEGO O STRUKTURZE TYPU TDZEŃ-OTOCZKA ZNFe₂O₄/SiO₂/TiO₂

Tytuł: Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalyst

Autorzy: Eryka Mrotek, Szymon Dudziak, Izabela Malinowska, Daniel Pelczarski, Zuzanna Ryżyńska, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT

Rok: 2020

Ja niżej podpisana Zuzanna Ryżyńska wykonywałam analizy dotyczące właściwości magnetycznych oraz analizy SEM/TEM badanych związków.

Zuzanna Ryżyńska

A2 NEW TRIFUNCTIONAL ACRYLIC WATER-BASED PAINT WITH SELF-CLEANING, BIOCIDAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Autorzy: Izabela Malinowska, Oliwia Paszkiewicz, Agata Markowska-Szczupak, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: CERAMICS INTERNATIONAL

Rok: 2023

Ja niżej podpisana Agata Markowska-Szczupak oświadczam, że w powyższej pracy naukowej opracowałam metodykę badań mikrobiologicznych i uczestniczyłam w analizie wyników tych analiz.

Agata Markowska-Szczupak

Szczecin 31.11 2023 r.



A2 NEW TRIFUNCTIONAL ACRYLIC WATER-BASED PAINT WITH SELF-CLEANING, BIOCIDAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Autorzy: Izabela Malinowska, Oliwia Paszkiewicz, Agata Markowska–Szczupak, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: CERAMICS INTERNATIONAL

Rok: 2023

Ja niżej podpisana Oliwia Paszkiewicz oświadczam, że w powyższej pracy naukowej wykonałam następujące analizy mikrobiologiczne, dotyczące właściwości antybakteryjnych badanych materiałów.

Oliwia Paszkiewicz

A3 DEGRADACJA ETODOLAKU W OBECNOŚCI FOTOKATALIZATORA MAGNETYCZNEGO O STRUKTURZE TYPU TDZEŃ-OTOCZKA $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$

Tytuł: Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ magnetic photocatalyst

Autorzy: Eryka Mrotek, Szymon Dudziak, Izabela Malinowska, Daniel Pelczarski, Zuzanna Ryżyńska, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT

Rok: 2020

Ja niżej podpisany Szymon Dudziak wykonałem prace dotyczące ścieżki degradacji etodolaku pod wpływem światła oraz w obecności fotokatalizatora, na podstawie których zaproponowałem ogólny mechanizm degradacji w kontekście generowanych reaktywnych form tlenu i środowiska reakcji.

Szymon Dudziak

A3 DEGRADACJA ETODOLAKU W OBECNOŚCI FOTOKATALIZATORA MAGNETYCZNEGO O STRUKTURZE TYPU RDZEŃ-OTOCZKA $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$

Tytuł: Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell $ZnFe_2O_4/SiO_2/TiO_2$ magnetic photocatalyst

Autorzy: Eryka Mrotek, Szymon Dudziak, Izabela Malinowska, Daniel Pelczarski, Zuzanna Ryżyńska, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT

Rok: 2020

Ja niżej podpisany Daniel Pelczarski wykonałem widma fluorescencji fotokatalizatora opisanego w powyższej pracy naukowej.



A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPLYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Autorzy: Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

Ja niżej podpisany Waldemar Bednarski oświadczam, że w powyższej pracy naukowej wykonałem następujące analizy:

- Wykonanie pomiarów metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego i analiza otrzymanych wyników.

Dr. hab. Waldemar Bednarski



A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPŁYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Autorzy: Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

I, the undersigned Laura Carvera, declare that I have performed analyzes regarding the magnetic properties of the tested compounds.



Laura Carvera

A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPLYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen **Autorzy:** Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

I, the undersigned Cristina Gómez Polo, declare that I have performed analyzes regarding the magnetic properties of the tested compounds and the interpretation and description of the results obtained.

Pamplona, 18 September 2023



A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPLYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Autorzy: Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

Ja niżej podpisany Paweł Kubica oświadczam, że w powyższej pracy naukowej wykonałem analizy dotyczące ibuprofenu z wykorzystaniem chromatografii cieczowej i wysokorozdzielczej spektrometrii mas

dr inż. Paweł Kubica



A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPŁYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Autorzy: Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

Ja niżej podpisany Piotr Madajski wykonałem obrazowanie badanego materiału za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego wraz z mapowaniem poszczególnych pierwiastków.

24.09.2023

Madajski

A4 SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ OTRZYMANEGO METODĄ LIOFILIZACJI BEZFLUOROWEJ DO FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI IBUPROFENU POD WPŁYWEM ŚWIATŁA SŁONECZNEGO

Tytuł: Synthesis, characterisation and application of 2D/2D TiO₂-GO-ZnFe₂O₄ obtained by the fluorine-free lyophilisation method for solar light-driven photocatalytic degradation of ibuprofen

Autorzy: Izabela Malinowska, Paweł Kubica, Piotr Madajski, Adam Ostrowski, Cristina Gómez Polo, Laura Carvera, Waldemar Bednarski, Anna Zielińska-Jurek

Czasopismo: ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH

Rok: 2022

Ja niżej podpisany Adam Ostrowski oświadczam, że w powyższej pracy naukowej wykonałem następujące analizy:

- Wykonanie pomiarów metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego i analiza otrzymanych wyników.

Adam Ostrowski