

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 54:628.34

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12957

### **Адсорбционно-каталитическая активность композитных материалов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ на основе биоугля в процессах очистки воды от 2,4-динитрофенола**

**Алёна Владимировна Дорошенко<sup>1,2</sup>✉, Елена Викторовна Томина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, al.doroschenko2016@yandex.ru✉

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Композиты с участием наноразмерных магнитных ферритов со структурой шпинели привлекают все большее внимание как функциональные материалы для катализа и сорбции. Преимущество таких катализаторов и сорбентов определяется их термической стабильностью, химической устойчивостью в агрессивных средах, большой площадью удельной поверхности, высокой намагниченностью насыщения, позволяющей создавать на их основе магнитоуправляемые материалы с адсорбционно-каталитической активностью, извлекаемые из водной среды методами магнитной сепарации.

Методом цитратного горения синтезированы композитные материалы  $\text{CF}@\text{C}400$ ,  $\text{CF}@\text{C}500$ ,  $\text{CF}@\text{C}600$  на основе углей, полученных карбонизацией березовых опилок размером не более 1 мм при температурах 400, 500, 600°C, и наноразмерного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели. Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие наноразмерных кристаллитов шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  во всех композитных материалах. Средний размер областей когерентного рассеяния частиц феррита кобальта, рассчитанный с использованием формулы Дебая-Шеррера, составляет  $18 \pm 4$  нм в композите  $\text{CF}@\text{C}400$ ;  $16 \pm 4$  нм в композите  $\text{CF}@\text{C}500$  и  $17 \pm 4$  нм в композите  $\text{CF}@\text{C}600$ . Методом инфракрасной спектроскопии выявлено наличие целого ряда функциональных групп на поверхности углей ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{CH}_3$ ).

Установлена высокая адсорбционно-каталитическая активность композитов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  в процессе очистки водного раствора от 2,4-динитрофенола (ДНФ) с концентрацией 0.15 г/дм<sup>3</sup> при ультрафиолетовом облучении. Осуществлена дифференциация окисления и сорбции 2,4-динитрофенола на композитных материалах  $\text{CF}@\text{C}400$ ,  $\text{CF}@\text{C}500$ ,  $\text{CF}@\text{C}600$ . Сорбционная емкость композитов по отношению к ДНФ уменьшается в ряду  $\text{CF}@\text{C}500 > \text{CF}@\text{C}600 > \text{CF}@\text{C}400$ . Суммарная степень очистки для композитов  $\text{CF}@\text{C}400$ ,  $\text{CF}@\text{C}500$ ,  $\text{CF}@\text{C}600$  составляет 96, 97 и 96% соответственно.

Синтезированные на основе отходов деревообрабатывающей промышленности композитные материалы обеспечивают высокие степени очистки воды от 2,4-динитрофенола, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для процессов очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** композит, биоуголь, феррит кобальта, наночастицы, гетерогенный катализ, реакция Фентона, сорбция.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-23-00122.

**Для цитирования:** Дорошенко А.В., Томина Е.В. Адсорбционно-каталитическая активность композитных материалов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  на основе биоугля в процессах очистки воды от 2,4-динитрофенола // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 177-187.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12957>

Original article

## Activity of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ composite materials based on biochar in water purification processes from 2,4-dinitrophenol

Alyena V. Doroshenko<sup>1,2✉</sup>, Elena V. Tomina<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Morozov Voronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, Russian Federation, al.doroshchenko2016@yandex.ru✉

<sup>2</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

**Abstract.** Composites with nanosized magnetic ferrites with spinel structure are attracting increasing attention as functional materials for catalysis and sorption. The advantage of such catalysts and sorbents is determined by their thermal stability, chemical resistance in aggressive environments, large specific surface area, high saturation magnetization, which allows creating magnetically controlled materials with adsorption-catalytic activity on their basis, extracted from the aqueous medium by magnetic separation methods. Composite materials CF@C400, CF@C500, CF@C600 based on carbons obtained by carbonization of birch sawdust no more than 1 mm in size at temperatures of 400, 500, 600 °C and nanosized cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with spinel structure were synthesized by the citrate combustion method. The X-ray phase analysis method revealed the presence of nanosized crystallites of spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in all composite materials. The average size of coherent scattering regions of cobalt ferrite particles, calculated using the Debye-Scherrer formula, is  $18 \pm 4$  nm in the CF@C400 composite;  $16 \pm 4$  nm in the CF@C500 composite and  $17 \pm 4$  nm in the CF@C600 composite. The infrared spectroscopy method revealed the presence of a number of functional groups on the surface of coals ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{CH}_3$ ). High adsorption and catalytic activity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  composites was established in the process of purifying an aqueous solution from 2,4-dinitrophenol (DNP) with a concentration of 0.15 g/l under ultraviolet irradiation. Differentiation of oxidation and sorption of 2,4-dinitrophenol on composite materials CF@C400, CF@C500, CF@C600 was carried out. The sorption capacity of the composites with respect to DNP decreases in the series  $\text{CF@C500} > \text{CF@C600} > \text{CF@C400}$ . The total degree of purification for composites CF@C400, CF@C500, CF@C600 is 96, 97 and 96%, respectively. Composite materials synthesized on the basis of wood processing waste provide high degrees of water purification from 2,4-dinitrophenol, which allows considering them as promising materials for wastewater treatment processes.

**Keywords:** composite, biochar, cobalt ferrite, nanoparticles, heterogeneous catalysis, Fenton reaction, sorption.

**Acknowledgments:** the work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project 23-23-00122.

**For citation:** Doroshenko A.V., Tomina E.V. Activity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  composite materials based on biochar in water purification processes from 2,4-dinitrophenol. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(2): 177-187. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12957>

### Введение

Вопросы очистки сточных вод актуальны для всех развитых стран, в том числе, и Российской Федерации. Несмотря на постоянный контроль на водных объектах, качество воды в значительной части рек, водохранилищ и озёр не соответствует современным санитарно-гигиеническим требованиям [1,2]. Органические и неорганические вещества в сточных водах различных промышленных и сельскохозяйственных производств, такие как фармпрепараты, красители, тяжёлые металлы и нитраты, будучи токсичными, наносят вред водным

экосистемам, если их концентрация становится слишком высокой. Длительное воздействие этих вредных веществ может вызывать как острые, так и хронические заболевания у людей и животных. Поэтому крайне важно разрабатывать эффективные технологии очистки воды, способные удалять различные виды загрязнений, чтобы обеспечить надёжное и устойчивое водоснабжение [3,4].

В последние годы наблюдается активное развитие методов удаления загрязняющих веществ из воды. Среди ключевых разработок – фотокатализ, адсорбция, мембранные технологии [5-8]. В послед-

нее время тестируется технология активного окисления токсикантов, так называемые Advanced Oxidation Processes (AOPs) [9-13], которые являются простым, экономически эффективным и экологически безопасным методом удаления почти всех типов токсикантов окружающей среды. Механизм таких процессов заключается в генерации реактивных радикалов (сульфатных, гидроксильных, пергидроксильных и т.п.), которые окисляют загрязняющие вещества, переводя их в воду, углекислый газ и нетоксичные неорганические соединения. Лидирующие позиции занимают фотоактивируемые окислительные методы, основанные на применении ультрафиолетового излучения. В рамках этого тренда значительно возрос интерес к наноразмерным ферритам со структурой шпинели ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) как катализаторам AOPs-процессов. Однако наночастицы ферритов-шпинелей могут быть склонны к некоторой агломерации и проявлять временную нестабильность. Перспективным представляется использование композитного материала, в котором шпинель распределена в устойчивой матрице, желательна также активная в плане очистки сточных вод от токсикантов.

В контексте снижения уровня загрязнения окружающей среды и переработки органических отходов все более широкое применение находит биомасса (сельскохозяйственные отходы и отходы лесного комплекса, побочные продукты промышленных процессов и осадки сточных вод), преобразуемая в биоуголь (БУ). Высокая удельная площадь поверхности биоугля, наличие различных кислородсодержащих функциональных групп обуславливают его высокую эффективность в процессах адсорбции [14-18]. Необходимо отметить возросший интерес к углеродным материалам как катализаторам [19, 20]. Большое количество различных функциональных групп, гетероатомных включений, дефектов, радикальных и

карбеновых центров на поверхности углеродных материалов, способных выступать в качестве активных центров, может приводить к синергетическому эффекту в катализе и делает углеродные материалы потенциальной платформой для создания каталитических систем [21, 22].

Таким образом, стремление снизить использование металлических катализаторов по экономическим и экологическим соображениям, с одной стороны, и дешевизна, нетоксичность, менее затратная утилизация после применения углеродных материалов с другой стороны, вызывают интерес к композитам на основе биоугля и наноразмерных ферритов со структурой шпинели.

Целью данной работы являлся синтез композитного материала на основе биоугля из опилок березы повислой и наноразмерного феррита кобальта  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  и выявление его эффективности в процессе очистки водного раствора от 2,4-динитрофенола.

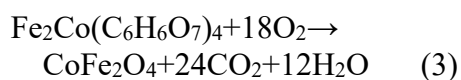
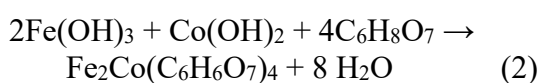
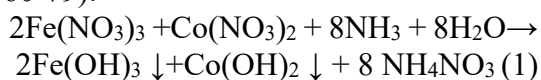
### Экспериментальная часть

Для получения биоугля использовали опилки березы повислой размером не более 1 мм. Карбонизацию осуществляли в закрытом реакторе со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до 400, 500 или  $600^\circ\text{C}$ , выдерживая при каждой температуре 3 ч.

Для исследования фракций биоугля использовали механический метод просеивания на ситах [23]. Ситовой анализ для установления распределения по размерам частиц угля осуществляли просеиванием проб материала через набор стандартных сит, размер отверстий которых составлял 200 и 315 мкм.

Биоуголь (БУ) активировали щелочью (KOH, 2 М) в соотношении уголь – KOH 1:4 при  $21^\circ\text{C}$  в течение 2 часов с одновременной обработкой УЗ-облучением в ультразвуковой ванне ВУ-09-«Я-ФП»-0 мощностью 110 Ватт на частоте 22 КГц в течение 30 мин, после активации биоуголь высушивали при  $110^\circ\text{C}$ .

Формирование композитов феррит кобальта-уголь в соотношении 1:4 CF@C осуществляли в процессе синтеза шпинели методом цитратного горения. Кристаллогидраты нитрата железа (III) (ЧДА ТУ 6-09-02-553-96) и нитрата кобальта (II) (ЧДА CAS 10035-06-0) в стехиометрическом соотношении растворяли в дистиллированной воде, к раствору добавляли 28% раствор аммиака (ХЧ ГОСТ 3760-79):



Далее к смеси гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  при нагревании добавляли 1М раствор лимонной кислоты. На стадии образования растворимых цитратов железа-кобальта (реакция 2) вводили уголь, полученный карбонизацией березовых опилок при разных температурах. При дальнейшем нагревании происходило образование  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на угольной матрице. Образовавшийся чёрный нерастворимый композит CF@C промывали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) при  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

Фазовый состав получившихся образцов изучали методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ( $\lambda=1.54060$  нм)). Фазы идентифицировали с привлечением базы данных JCPDC [24]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали по формуле Дебая-Шеррера [25]:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D \cos \theta}, \quad (4)$$

где  $\beta$  – физическое уширение, рад;  $m=1$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $D$  – диаметр частицы.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки Platinum ATR с алмазным кристаллом, позволяющей снимать ИК-спектры в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел  $4000\text{--}100\text{ см}^{-1}$ . Обработка результатов проводилась в программе Opus 8.0.

Исследование фотокаталитических свойств полученных композитов (CF@C400, CF@C500, CF@C600) под воздействием УФ-излучения ( $\lambda=270$  нм, УФ-лампа Nuobi UVC-E27, 40W) проводили, используя модельную реакцию окисления 2,4-динитрофенола пероксидом водорода. Измерение концентрации токсиканта производили на фотоколориметре «КФК-3-01 «ЗОМЗ». Для измерений использовали кварцевые кюветы с длиной оптического пути 20.00 мм. Аналитическая длина волны для 2,4-динитрофенола составляла 364 нм. Для исследования фотокаталитических свойств феррита кобальта готовили реакционный раствор, содержащий  $0.15\text{ г/дм}^3$  2,4-динитрофенола. Уровень pH раствора 4,4 поддерживали ацетатным буфером. К 15.00 мл приготовленного реакционного раствора добавляли 0.25 г композита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@C}$  и выдерживали в темной камере (размером 30 x 20 см, изготовленной из нержавеющей стали) в течение 60 мин для установления адсорбционного равновесия. Концентрации растворов ДНФ после выдержки в темноте составляли: в случае CF@C400 –  $0.035\text{ г/дм}^3$ , CF@C500 –  $0.027\text{ г/дм}^3$ , CF@C600 –  $0.030\text{ г/дм}^3$ . После этого к растворам добавляли  $0.15\text{ см}^3$  10%-ного раствора пероксида водорода (ОСЧ, CAS номер: 7722-84-1, «ISOLAB»), что соответствовало его концентрации  $75\text{ ммоль/дм}^3$ . Измерение концентрации ДНФ осуществляли через определенные временные интервалы.

Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

Таблица 1. Фракционный состав биоуглей  
Table 1. Fractional composition of biochars

| Температура карбонизации березовых опилок, °C | Сито № 0/315 (315 мкм) | Сито № 0/2 (200 мкм) | Фракции с размером частиц более 315 мкм |
|---|------------------------|----------------------|---|
| 400   | 28.81%                 | 34.82%               | 35.77%                                  |
| 500   | 25.20%                 | 43.36%               | 30.59%                                  |
| 600   | 30.20%                 | 41.04%               | 28.77%                                  |

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где  $A$  – количество адсорбированного красителя, мг/г,  $C_n$  – начальная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>,  $C_p$  – равновесная концентрация раствора, мг/дм<sup>3</sup>,  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  – масса образца, г.

Степень очистки  $R$  раствора от ДНФ рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация красителя в растворе, г/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация красителя в растворе в определенный момент времени, г/дм<sup>3</sup>.

### Обсуждение результатов

Установлено, что температура карбонизации березовых опилок при одинаковых режимах последующей активации влияет на фракционный состав образующегося биоугля (табл.1). Доля частиц с размером более 315 мкм уменьшается с ростом температуры карбонизации, тогда как доля фракции размером 200 мкм и менее увеличивается при переходе от 400 к 500°C, а затем уменьшается при переходе к 600°C. Для фракции частиц в интервале 200-315 мкм наблюдается противоположная тенденция: ее доля уменьшается при переходе от 400 к 500°C, а затем возрастает при 600°C. Карбонизация биомассы выше 600°C не проводилась, так как согласно данным [26, 27] рост температуры процесса до 500°C способствует открытию микропор и мезопор в образующемся угле, что благоприятно влияет на сорбционные и каталитические свойства. При дальнейшем увеличении температуры карбонизации (до 600-650°C) поры становятся крупнее, но их количество может

уменьшаться из-за агломерации частиц. Для синтеза композита брали уголь с размером частиц менее 315 мкм при всех температурах карбонизации.

На дифрактограммах композитов CF@C наблюдаются отражения от плоскостей (220), (311), (400), (422), (440), (511), что указывает на образование однофазной кубической шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS № 79-1744) в составе композита. Высокий уровень фона дифрактограмм подтверждает рентгеноаморфность биоугля (рис. 1).

Средний размер ОКР частиц феррита кобальта, рассчитанный с использованием формулы Дебая-Шеррера, составляет  $18 \pm 4$  нм в композите CF@C400;  $16 \pm 4$  нм в композите CF@C500 и  $17 \pm 4$  нм в композите CF@C600 (табл. 2).

На ИК-спектрах CF@C (рис. 2) можно выделить минимумы пропускания в области 1600-1710 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям группы C-C. В области 1600 см<sup>-1</sup> проявляются колебания хиноидных группировок совместно с колебаниями связей C=C [28, 29]. Полоса при 1450-1500 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связи C–ОН. Полоса при 1250 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями связи C–О. Минимум пропускания в области 800 см<sup>-1</sup> объясняется наличием арильных компонентов и деформационными модами C–H групп. Минимумы пропускания, характерные для ферритов-шпинелей выражены слабо. С ростом температуры карбонизации березовых опилок увеличивается минимум пропускания в области 1600-1710 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о возрастании степени ароматизации биоугля. Достаточно

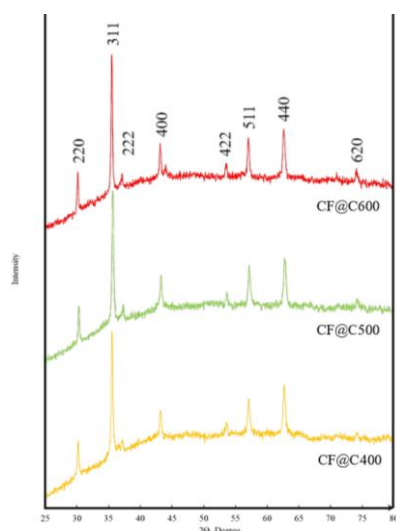


Рис. 1. Дифрактограмма образцов CF@C, синтезированных цитратным методом

Fig. 1. Diffractogram of CF@C samples synthesized by the citrate method

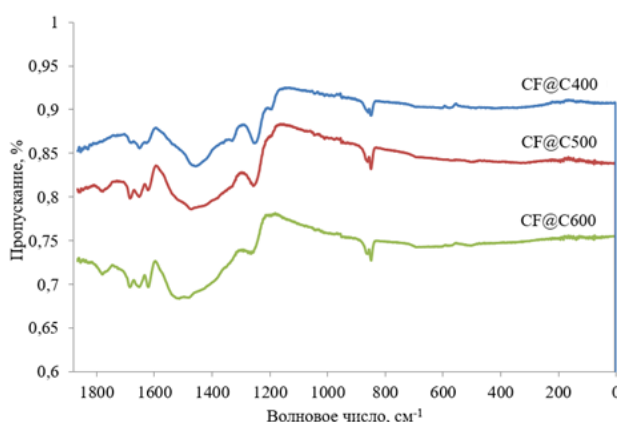


Рис. 2. ИК-спектры композитов CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C при температурах пиролиза биоугля 400, 500 и 600°C

Fig. 2. IR spectra of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites@C at temperatures of pyrolysis of biochar 400, 500 and 600°C.

Таблица 2. Размер ОКР частиц CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в композитных материалах (данные РФА)

Table 2. Size of OCD CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles in composite materials (XRD data)

| Образец                                | Размер ОКР<br>D <sub>1</sub> , нм | Размер ОКР<br>D <sub>2</sub> , нм | Размер ОКР<br>D <sub>3</sub> , нм | Размер ОКР<br>D <sub>ср</sub> , нм |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @C400 | 18±4                              | 17±4                              | 18±4                              | 18±4                               |
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @C500 | 18±4                              | 14±4                              | 16±4                              | 16±4                               |
| CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @C600 | 20±4                              | 17±4                              | 14±4                              | 17±4                               |

высокая доля ароматической составляющей в биоугле может быть связана с дегидратацией и ароматизацией углеводных колец во время пиролиза биомассы. Не исключено протекание циклизации алифатических углеводородов, образующихся в результате крекинга, с последующим преобразованием их в ароматические углеводороды. С увеличением температуры карбонизации уменьшается интенсивность полосы при 1250 см<sup>-1</sup>, что говорит об уменьшении содержания кислорода в биоугле, а следовательно, и кислородсодержащих функциональных групп, являющихся активными адсорбционными/каталитическими центрами.

Осуществлена оценка адсорбционно-каталитической активности композитов CF@C в отношении окисления ДНФ пероксидом водорода. Степень очистки

раствора с начальной концентрацией ДНФ 0.15 г/дм<sup>3</sup> после выдержки в темноте в течение часа за счет сорбции на композитах CF@C400, CF@C500, CF@C600 составляет 77, 82 и 80% соответственно. Сорбционная емкость после часа выдержки в темноте раствора ДНФ с композитом несколько уменьшается в ряду CF@C500 > CF@C600 > CF@C400, тем не менее эти различия весьма незначительны: CF@C400 – 6.87 ммоль/г, CF@C500 – 7.32 ммоль/г, CF@C600 – 7.18 ммоль/г.

Последующая фотокаталитическая очистка раствора от оставшегося поллютанта при УФ облучении протекает с несколько большей скоростью в случае композита CF@C500 (0.0176 мин<sup>-1</sup>). Для CF@C600 скорость процесса составляет

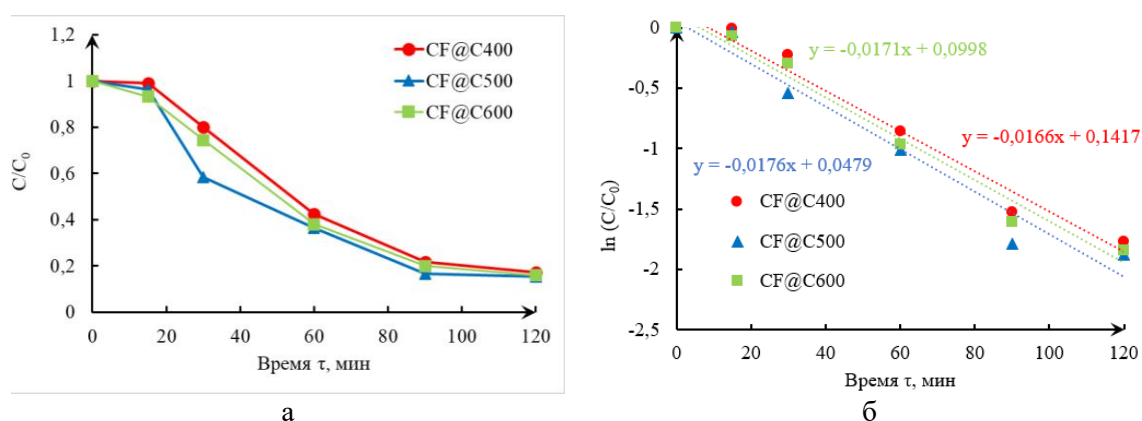


Рис. 3. Кинетические кривые окисления ДНФ пероксидом водорода в присутствии композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600 в координатах  $C/C_0 - t$  (а) и в координатах  $\ln C/C_0 - t$  (б)

Fig. 3. Kinetic curves of DNP oxidation by hydrogen peroxide in the presence of CF@C400, CF@C500, CF@C600 composites in coordinates  $C/C_0 - t$  (a) and in coordinates  $\ln C/C_0 - t$  (b)

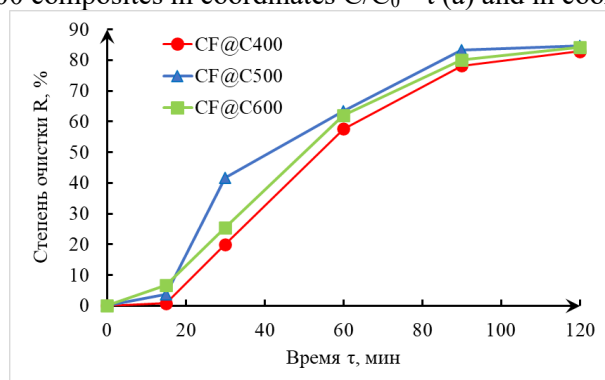


Рис. 4. Степень фотокаталитической очистки раствора ДНФ в присутствии композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600.

Fig. 4. The degree of photocatalytic purification of the DNP solution in the presence of CF@C400, CF@C500, and CF@C600 composites.

$0.0171 \text{ мин}^{-1}$ , для CF@C400 –  $0.0166 \text{ мин}^{-1}$  (рис. 3).

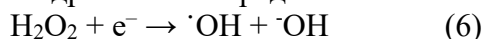
Степень фотокаталитической очистки раствора от ДНФ также убывает в ряду CF@C500 > CF@C600 > CF@C400 и составляет 85, 84 и 82% соответственно (рис. 4). Таким образом, очистка раствора от ДНФ осуществляется за счет сорбции на пористых композитных материалах, фотокаталитического окисления динитрофенола в условиях УФ облучения и фентоноподобных реакций окислительной деструкции токсиканта с участием ионов  $\text{Fe}^{3+}$  феррита-шпинели. Суммарная степень очистки для композитов CF@C400, CF@C500, CF@C600 составляет 96, 97 и 96% соответственно. Таким

образом, температура пиролиза  $500^\circ\text{C}$  является наиболее приемлемой из рассматриваемых температур с точки зрения решаемой задачи получения мелкодисперсных углеродных частиц с хорошей пористостью и высокой сорбционной способностью для создания композита CF@C с адсорбционно-каталитической активностью в отношении органических токсикантов.

Поскольку формирование кобальтовой шпинели происходит по большей части на поверхности углеродного носителя [30] при УФ облучении феррита кобальта происходит генерация свободных электронов ( $e^-$ ) в зоне проводимости и дырок ( $h^+$ ) в валентной зоне. Фотогенерированный электрон может взаимодействовать с



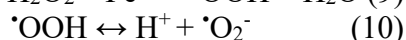
молекулой пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов:



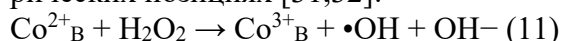
Фотогенерированная дырка  $h^+$  может реагировать с водой или гидроксильным ионом с образованием гидроксильных радикалов:



Синтезированная наноразмерная кобальтовая шпинель, как правило, является частично обращенной шпинелью [30,31], в которой ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают позиции и в тетраэдрической, и в октаэдрической подрешетках. При протекании фентоноподобной реакции, вероятно, первой стадией является образование поверхностных комплексов  $\text{H}_2\text{O}_2$  с активными центрами, в качестве которых выступают гидроксильные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  [32]. Центры  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической подрешетке обладают электроноакцепторными свойствами:



Образующиеся пероксидный радикал и супероксидный анион-радикал являются очень активными окислителями. Образование гидроксил радикалов возможно и с участием ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрических позициях [31,32]:



Для композитов на основе биоугля возможно протекание безметалловой

фентоноподобной реакции с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Гидрохинон/хинон-подобные окислительно-восстановительные пары на поверхности угля могут выступать как катализаторы реакции Фентона, обладая необходимым потенциалом восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  [33].

За счет возбуждения УФ-излучением хиноноподобные структуры углеродной матрицы биоугля могут индуцировать и образование синглетного кислорода [34]. Необходимо учесть возможность присутствия в углях и каталитических радикальных центров, которые взаимодействуют с кислородом в водных растворах, давая пероксидные частицы, а путем последовательного переноса электронов и восстановления возможно образование и супероксидного радикала  $\cdot\text{O}_2^-$  [34].

Образовавшиеся активные окислители вступают во взаимодействие с молекулами токсикантов, приводя к их окислительной деструкции. Такое кооперативное действие сразу нескольких типов активных центров, одновременно присутствующих на поверхности композитного материала, определяют механизм каталитической очистки водного раствора от токсиканта.

Сравнительный анализ данных для CF (феррита кобальта) и CF@C500 (как наиболее эффективного композита) показал, что в общий процесс очистки от пол-

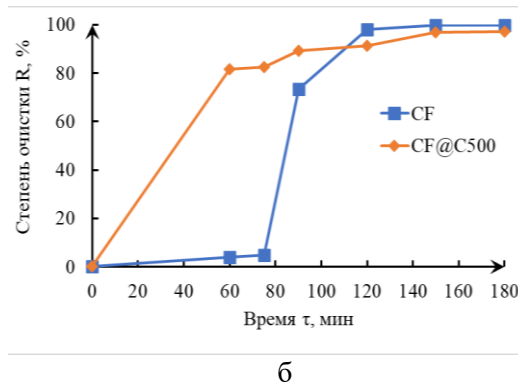
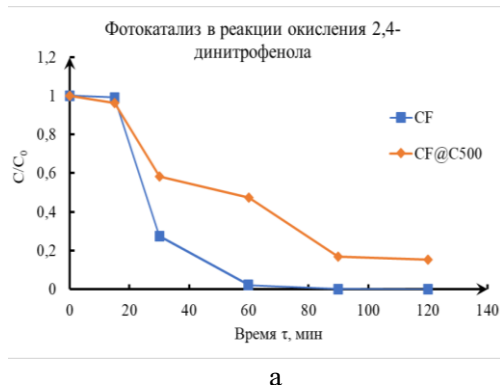


Рис. 5. Изменение концентрации ДНФ в процессе фотокаталитического окисления (а) и степень очистки раствора за счет фотокаталитического окисления 2,4 – динитрофенола (б)

Fig. 5. Change in the concentration of DNP during photocatalytic oxidation (a) and the degree of purification of the solution due to the photocatalytic oxidation of 2,4 – dinitrophenol (b)



лютанта наибольший вклад сорбция вносит для композита, феррит кобальта проявляет незначительную сорбционную активность [35]. В случае фотокаталитического окисления уменьшение концентрации ДНФ в первые 20 мин процесса практически одинаково для CF и CF@C500, тогда как по мере развития процесса феррит кобальта проявляет себя как более активный катализатор (рис. 5а). Суммарные сорбционно-каталитические степени очистки раствора от ДНФ для CF и композита CF@C500 близки и составляют 99 % и 97 % соответственно (рис. 5б).

### Заключение

Методом цитратного горения в присутствии в качестве темплата биоуглей, полученных карбонизацией березовых опилок при температурах 400, 500, 600°C, синтезированы композитные материалы с участием наноразмерного феррита кобальта CF@C400, CF@C500, CF@C600. Результаты рентгеновской дифракции подтверждают присутствие наноразмерных кристаллитов шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  во всех композитах. Методом ИК спектроскопии подтверждается полифункциональный характер поверхности биоугля (основные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $-\text{CH}_3$ ).

Синтезированные композиты CF@C обладают высокой адсорбционной актив-

ностью по отношению к 2,4-динитрофенолу и являются его эффективными катализаторами окислительной деструкции, чему способствует одновременное действие сразу нескольких типов активных центров на поверхности композитного материала. Суммарная адсорбционно-каталитическая степень очистки раствора от ДНФ составляет 96, 97 и 96% для CF@C400, CF@C500, CF@C600 соответственно.

Сравнение эффективности композита CF@C500 и чистого наноразмерного феррита кобальта в качестве материалов для очистки сточных вод от органических токсикантов выявило практически одинаковую эффективность (97 и 99% степень очистки от ДНФ). При этом композит на 80% состоит из переработанных отходов деревообрабатывающей промышленности, что обуславливает значительный экологический эффект при его использовании и с точки зрения утилизации отходов.

### Конфликт интересов

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

### Список литературы/References

1. Hygienic standards "Tentative permissible levels (TPL) of chemicals in water of water bodies for domestic and recreational water use GN 2.1.5.2307-07". 2008; 10923.
2. Hygienic standards "Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies for domestic and recreational water use GN 2.1.5.1315-03". 2003.
3. Vetrova M.A., Ivantsova N.A., Loginova A.V., Kurbatov A.Yu. A promising method for treating wastewater from pharmaceutical enterprises. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2022; 261(12): 34-36.
4. Jiang R., Xiao M., Zhu H.-Y., Zhao D.-X., Zang X., Fu Y.-Q., Zhu J.-Q., Wang Q., Liu H. Sustainable chitosan-based materials as heterogeneous catalyst for application in

wastewater treatment and water purification: An up-to-date review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024; 273(1): 133043.

5. Konkova T.V., Ivantsova N.A., Alekhina M.B., Kandelaki N.I. Catalytic oxidation of carmoisine azo dye in wastewater. *Water: Chemistry and Ecology*, 2014; 76(10): 38-43.

6. Artemyanov A.P., Zemskova L.A., Ivanov V.V. Catalytic liquid-phase oxidation of phenol in aqueous media using a carbon fiber/iron catalyst. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2017; 60(8): 88-95. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5582>

7. Korak J.A., Mungan A.L., Watts L.T. Critical Review of Waste Brine Management Strategies for Drinking Water Treatment Using Strong Base Ion Exchange. *J. Hazard. Mater.* 2023; 441: 129473. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129473>

8. Sahoo T.R., Prelot B. Chapter 7 – Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. 2020: 161-222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
9. Saleh T.S., Badawi A.K., Salama R.S., Mostafa M.M.M. Design and Development of Novel Composites Containing Nickel Ferrites Supported on Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes and Its Application in Water Remediation. *Mater.* 2023; 16(6): 2170. <https://doi.org/10.3390/ma16062170>
10. Tomina E.V., Sladkopevtsev B.V., Tien N.A., Mai V.Q. Nanocrystalline Ferrites with Spinel Structure for Various Functional Applications. *Inorganic Materials*. 2023; 59(13): 1363-1385. <https://doi.org/10.1134/S0020168523130010>
11. Zekić E., Vuković Ž., Halkijev I. Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment. *Građevinar*. 2018; 70(4): 315-323. <https://doi.org/10.14256/JCE.2165.2017>
12. Abdelbasir S.M., Shalan A.E. An Overview of Nanomaterials for Industrial Wastewater Treatment. *Korean J. Chem. Eng.* 2019; 36: 1209-1225. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0306-y>
13. Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Nanomaterials*. 2019; 9: 424. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
14. Kim W.-K., Shim T., Kim Y.-S., Hyun S., Ryu C., Park Y.-K., Jung J. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*. 2013; 138: 266-270. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.186>
15. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125: 70-85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
16. Tomina E.V., Khodosova N.A., Nguyen A.T., et al. Features of methylene blue adsorption by biochars based on pine and birch carbonizates. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2024; 24(1): 44-55. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12020>
17. Tomina E.V., Khodosova N.A., Manukovskaya V.E., Zhuzhukin K.V. Effect of physicochemical activation on the sorption activity of biochar derived from pine sawdust. *Ecology and Industry of Russia*, 2023; 27(6): 67-71. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-6-67-71>
18. Xie Ya., Wang L., Li H., Westholm L.J., Carvalho L., Thorin E., Yu Zh., Yu X., Skreiberg Ø. A critical review on production, modification and utilization of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022; 161: 105405. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105405>
19. Su D.S., Wen G., Wu S., et al. Carbocatalysis in Liquid-Phase Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2017; 56(4): 936-964. <https://doi.org/10.1002/anie.201600906>
20. Honda K., Waki Y., Matsumoto A., et al. Amorphous Carbon Having Higher Catalytic Activity toward Oxygen Reduction Reaction: Quinone and Carboxy Groups Introduced onto Its Surface. *Diamond Relat. Mater.* 2020; 107: 107900. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107900>
21. Antonietti M., Lopez-Salas N., Primo A. Adjusting the Structure and Electronic Properties of Carbons for Metal-Free Carbocatalysis of Organic Transformations. *Adv. Mater.* 2019; 31(13): e1805719. <https://doi.org/10.1002/adma.201805719>
22. Konwar L.J., Maki-Arvela P., Mikkola J.P. SO<sub>3</sub>H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis. *Chem. Rev.* 2019; 119(22): 11576-11630. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00199>
23. Toktorbaeva G.P., Tashpolotov Y. Determination of the granulometric composition of walnut coal by the sieve method. *The Scientific Heritage*, 2023; 106: 64-68.
24. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display Program for Accessing the ICDD PDF-2 Database. *International Centre for Diffraction Data*. 1997.
25. Akimova O.V. Identification of packing defects in palladium-based alloys by X-ray diffraction. *Moscow University Bulletin*, 2024; 3(1): 59-64.
26. Kuznetsov B.N., Chesnokova N.V., Tsyganova S.I., Mikova N.M., Ivanov I.P., Ivanchenko N.M. Porous carbon materials obtained by chemical activation of birch wood. *Chemistry of Solid Fuels*, 2016; 1(1): 25-32.



27. Lebedeva N.Sh., Hesse Zh.F., Snegirev D.G. Thermochemical study of the thermo-oxidative decomposition of various wood species. *Modern Problems of Civil Protection*, 2022; 4(45): 86-92.
28. Zawadzki J. *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker, 1989; 21: 147-369.
29. Zhang X., Zhao B., Liu H., Zhao Y., Li L. *Environmental Technology & Innovation*. 2022; 26: 102288. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102288>
30. Shabelskaya N.P., Radjabov A.M., Egorova M.A., Arzumanova A.V., Ulyanova V.A. Study of conditions for obtaining cobalt(II) ferrite on the surface of biochar. *Inorganic Materials*. 2024; 60(2): 249-256. <https://doi.org/10.31857/S0002337X24020131>
31. Zhang F, Wei C, Wu K, Zhou H, Hu Y, Preis S (2017) Mechanistic evaluation of ferrite AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation. *Appl Catal A*. 2017; 547: 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>
32. Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B.F., Gargula R. Spinel Cobalt (II) Ferrite-Chromites as Catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Decomposition: Synthesis, Morphology, Cation Distribution and Antistructure Model of Active Centers Formation. *Ceram. Int.*, 2020; 46: 27517-27530.
33. Espinosa J.C., Navalon S., Primo A., et al. Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton Catalysts. *Chemistry*, 2015; 21(34): 11966-11971.
34. Pentsak E.O., Gordeev E.G., Ananikov V.P. Carbocatalysis: From acetylene trimerization to modern organic synthesis. Review. *Russian Academy of Sciences Reports: Chemistry and Materials Science*, 2020; 492-493(1): 70-103.
35. Khodosova N.A., Novikova L.A., Tomina E.V. Magnetic Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel. *Minerals*, 2022; 12(11): 1474. <https://doi.org/10.3390/min12111474>

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.В. Дорошенко** – преподаватель СПО кафедры химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

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

**A.V. Doroschenko** – Lecturer of the Department of Chemistry and Biotechnology, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; postgraduate student of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: al.doroschenko2016@yandex.ru, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7487-507>

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

Статья поступила в редакцию 17.01.2025; одобрена после рецензирования 17.03.2025; принята к публикации 19.03.2025.

The article was submitted 17.01.2025; approved after reviewing 17.03.2025; accepted for publication 19.03.2025.