

УДК 661.8

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА (II) И БИОЧАРА ДЛЯ ОЧИСТКИ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI)**

© 2024 г. Шабельская Н. П.<sup>1,2,\*</sup>, Раджабов А. М.<sup>1</sup>, Манджиева С. С.<sup>2</sup>,  
Бауэр Т. В.<sup>2</sup>, Минкина Т. М.<sup>2</sup>, Арзуманова А. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова,

Россия, 346428, г. Новочеркасск Ростовской обл., ул. Просвещения, 132

<sup>2</sup>Южный федеральный университет,

Россия, 344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42

\*e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

Проведено изучение возможности синтеза супрамолекулярных композиционных органо-неорганических материалов на основе феррита кобальта (II) и биочаров из рисовой шелухи и лузги подсолнечника. Установлено, что морфология биочара определяет структурные характеристики композита. Синтезированные материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, БЭТ, сканирующей электронной микроскопии. Ферриты кобальта (II) кристаллизуются на поверхности углеродистого носителя в виде пленки, размер кристаллитов составляет 80–96 нм, что ниже, чем для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученного по золь-гель технологии. Установлено, что синтезированные композиты проявляют значительную каталитическую активность в процессе разложения пероксида водорода и сорбции соединений хрома (VI) из водного раствора. Увеличение сорбционной способности связано с образованием системы Фентона  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Полученные результаты могут быть востребованы для синтеза инновационных продуктов из отходов сельскохозяйственного производства и применения их в процессах водоподготовки.

**Ключевые слова:** супрамолекулярные структуры, феррит кобальта (II), процесс Фентона, очистка воды, адсорбция соединений хрома

**DOI:** 10.31857/S0132665124050071, **EDN:** NSMADM

**ВВЕДЕНИЕ**

Соединения хрома представляют существенную угрозу для здоровья и жизни живых организмов [1, 2]. Однако в современном производстве подобные вещества широко используют в процессах обработки древесины, электрохимическом нанесении металлов, при производстве пигментов, обработке кожи. Соединения хрома (VI) по токсическому действию на организм человека относят к веществам I класса опасности. В этой связи все больше исследований посвящено изучению возможности очистки почвы и водных растворов от этого поллютанта [3–16]. Одним из основных методов рассматривают адсорбцию [5–15]. Этот метод обладает

рядом преимуществ, таких как простота организации, аппаратурного обеспечения, высокая селективность, возможность повторного использования извлеченных соединений.

В настоящее время ведутся активные поиски новых катализаторов и адсорбентов [17–19]. Современные научные тенденции диктуют необходимость получения многофункциональных материалов. Особую группу составляют органо-неорганические супрамолекулярные системы [20–23], которые сочетают в себе свойства, присущие органическим и минеральным веществам.

Оксидные соединения со структурой шпинели широко используют [24–32] для различных технических применений – в качестве сенсоров [24], защиты от микроволнового излучения [25]. Одной из перспективных областей их использования являются фентон-подобные системы, в которых оксидные шпинели хорошо себя зарекомендовали [26–32]. Фотокаталитическая активация для эффективного ускоренного окисления зависит от конструкции фотокатализатора. Как правило, фотокаталитические характеристики материалов могут быть значительно улучшены за счет увеличения их удельной поверхности [33–36], содействия миграции фотогенерированных электронов [37–39] и улучшения использования видимого света [40]. Неорганические фотокатализаторы ограничены в применении из-за относительно невысоких значений удельной поверхности (порядка  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  [41, 42]). Органические структуры отличается низкой механической прочностью и ограниченность применения в процессах окислительной деструкции загрязняющих веществ. Создание органо-неорганических композиционных материалов, обладающих иерархической структурой, поможет получить материалы, проявляющие бифункциональные характеристики, в частности, обладающие развитой поверхностью и полупроводниковой активностью.

Наряду с традиционной сорбцией современной тенденцией можно выделить развитие сорбционных процессов с одновременным переводом соединений Cr (VI) в Cr (III) с понижением класса опасности вещества [3, 10, 16]. С этой целью могут быть использованы Фентон-подобные реакции с участием пероксида водорода [14].

Одной из трудностей создания эффективных сорбционных и каталитических систем является сложность их получения, необходимость использования вредных для здоровья прекурсоров и специализированного оборудования. Например, в работе [3] исходные вещества растворяли в толуоле, добавляли в предварительно нагретую до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  смесь поливинилового спирта и  $\text{CaCl}_2$ ; суспензию выдерживали в атмосфере азота в течение 6 ч при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные прекурсоры сушили при пониженном давлении, а затем проводили синтез для привития определенной функциональной группы в толуоле в качестве разбавителя в течение 7 сут, перемешивая магнитной мешалкой при температуре  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Сорбционная емкость этих материалов по ионам Cr (VI) достигала  $144.4 \text{ мг/г}$ . В исследовании [5] получен адсорбент с максимальной емкостью  $55.5 \text{ мг/г}$  по следующей технологии: биоуголь и фосфорную кислоту тщательно перемешивали, выдерживали в течение 8 часов для установления равновесия. Далее материал промывали водой до pH 6.5. Высушенный растительный материал подвергали в присутствии раствора хлорида железа (III) ультразвуковой обработке в течение 2 ч, чтобы обеспечить равномерную пропитку железа, после чего высушивали до достижения постоянного веса. Далее проводили пиролиз в атмосфере азота при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, промывали до значения pH фильтрата 7. Затем следовала 10-часовая вакуумная сушка. Как видно из приведенных примеров, получение сложных молекулярных

ансамблей на основе органо-неорганических композиционных материалов является сложной технологической задачей, требует использования вредных прекурсоров, длительного времени и больших затрат на термообработку.

В этой связи целью исследования являлось изучение возможности одnoreакторного синтеза органо-неорганических композиционных материалов с иерархической структурой на основе сложных оксидов кобальта и железа, изучение их морфологических особенностей и применение для процесса очистки водных растворов от соединений хрома.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения возможности синтеза органо-неорганических композиционных материалов с иерархической структурой использовали биочары, приготовленные методом пиролиза из отходов растениеводства: рисовой шелухи и лузги подсолнечника.

*Синтез биочаров.* Перед проведением пиролиза биомассу лузги подсолнечника и рисовой шелухи несколько раз тщательно промывали дистиллированной водой, после чего выдерживали при температуре 80 °С в сушильном шкафу в течение суток до полного высыхания. Пиролиз растительной биомассы проводили в муфельной печи в реторте из нержавеющей стали объемом 2.2 л. Реторту наполняли максимально возможным количеством биомассы (с уплотнением с помощью ручного надавливания) для обеспечения бескислородных условий пиролиза. Далее реторту герметично закрывали крышкой с отверстием диаметром 2 мм для отвода летучих веществ и нагревали ступенчато при температурах 100–700 °С с шагом изменения температуры в 200 °С, выдержкой на промежуточных фазах по 20 мин и на конечной – 45 мин. Скорость подъема температуры составляла 11 °С/мин. После завершения процесса пиролиза и охлаждения печи до комнатной температуры, полученные образцы биочара извлекали и помещали в герметичные пластиковые контейнеры.

По данным  $\mu$ -XRF анализа установлено, что основными химическими компонентами биочаров из исследуемых отходов растениеводства являются оксиды щелочных металлов ( $K_2O$ ) и оксиды щелочноземельных металлов ( $CaO$  и  $MgO$ ), а также  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  и  $SO_3$  (табл. XX). Биочар из шелухи риса отличается высоким содержанием  $SiO_2$  ( $87.16 \pm 0.93\%$ ), биочар из лузги подсолнечника –  $K_2O$  ( $52.44 \pm 2.30\%$ ) и  $CaO$  ( $23.08 \pm 0.86\%$ ). Выявленные особенности обусловлены повышенным содержанием данных компонентов в самом исходном сырье. Доминирование в золе рисовой шелухи  $SiO_2$  и лузге подсолнечника  $K_2O$  показано в исследовании [43].

*Синтез кристаллического феррита кобальта (II)* проводили по модифицированной золь-гель технологии [44, 45] из нитратов переходных металлов с введением растворов аммиака и лимонной кислоты с последующим термолизом образовавшегося твердого гелеподобного прекурсора. Полученный образец феррита кобальта (II) обозначен образец 1.

*Синтез супрамолекулярного композиционного материала* проводили с применением технологических приемов, описанных в [46]. Последовательность операций сводилась к следующему. Были приготовлены растворы нитратов железа (III) и кобальта (II) с концентрацией 1 моль/л из соответствующих солей  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . В реакционный сосуд загружали биочар

**Таблица 1.** Химический состав биочаров, полученных из отходов растениеводства, %

Химический состав	Биочар из лузги подсолнечника	Биочар из шелухи риса
MgO	6.58 ± 0.19	1.19 ± 0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76 ± 0.05	0.32 ± 0.03
SiO <sub>2</sub>	4.82 ± 0.21	87.16 ± 0.93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.52 ± 0.10	1.40 ± 0.12
SO <sub>3</sub>	3.92 ± 0.16	0.36 ± 0.02
Cl <sup>-</sup>	3.37 ± 0.08	3.59 ± 0.20
K <sub>2</sub> O	52.44 ± 2.30	3.42 ± 0.19
CaO	23.08 ± 0.86	1.27 ± 0.13
MnO	0.52 ± 0.06	0.59 ± 0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95 ± 0.12	0.63 ± 0.05
TiO <sub>2</sub>	0.04 ± 0.001	0.07 ± 0.001

и одновременно при интенсивном перемешивании добавляли растворы в соотношении Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 2 : 1, затем последовательно растворы аммиака (25 мас. %) и лимонной кислоты. Количества NH<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> составляли 1 : 8.8. Смесь нагревали до полного испарения жидкости, формирования и деструкции твердого пористого геля. Таким образом были получены: образец 2 (феррит кобальта (II) / биочар из лузги подсолнечника), образец 3 (феррит кобальта (II) / биочар из рисовой шелухи).

Для изучения фазового состава синтезированных материалов применяли рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (использовали монохроматизированное Cu-Kα излучение) методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2θ от 20° до 70°.

Расчет размера кристаллитов проводили по уравнению Шеррера по линии (440) по формуле (1)

$$D = 0.94 \cdot d / (B \cdot \cos\theta), \quad (1)$$

где  $D$  – средний размер кристаллов, нм,  $d$  – длина волны рентгеновского излучения, нм,  $B$  – значение ширины линии пика на половине его высоты,  $\cos\theta$  – значение косинуса угла для пика.

Значения рентгеновской плотности ( $\rho_x$ , г·см<sup>-3</sup>) были определены по формуле (2):

$$\rho_x = Z \cdot M / (N_a \cdot a^3), \quad (2)$$

где  $Z$  – число молекул в элементарной ячейке шпинели ( $Z = 8$ ),  $M$  – молекулярная масса шпинели, г·моль<sup>-1</sup>,  $N_a$  – постоянная Авогадро, моль<sup>-1</sup>,  $a$  – параметр решетки, нм.

Параметр решетки  $a$ , нм, рассчитывали по формуле (3) по линии (440):

$$a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (3)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние, соответствующее индексам Миллера  $h$ ,  $k$ ,  $l$ .

Значения межионного расстояния  $L$  (нм) для А- и В-позиций решетки шпинели рассчитывали по формулам (4) [47]:

$$L_A^2 = 0.1875a^2, L_B^2 = 0.125a^2, \quad (4)$$

где  $a$  – параметр элементарной ячейки, нм.

Химический состав биочаров определяли методом микрорентгенофлуоресцентного анализа ( $\mu$ -XRF) на спектрометре  $\mu$ -XRF M4 TORNADO (Bruker Nano GmbH, Billerica, Массачусетс, США), оснащенный оптической камерой с увеличением  $100\times$  и поликапиллярной линзой с возможностью фокусировки до 25 мкм, и полупроводниковым двойным детектором XFlash® 30 мм<sup>2</sup>. Измерения проводили в 15 точках каждого образца. Время накопления сигнала в каждой точке составляло 30 сек. Затем среднее содержание элементов рассчитывали для каждого образца.

Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200. Съемку изображений вели при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

Количество образовавшегося композита рассчитывали по массе образовавшегося материала по отношению к теоретически возможной массе продукта термолитиза.

Определение площади поверхности проводили на аппарате ChemiSorb 2750 В. Изотермы физической адсорбции азота были получены при 77 К. До измерения образцы подвергали дегазированию.

Изучение адсорбционной активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе дихромата калия с концентрацией 5 ммоль/л аналогично описанному в [48]. При этом 5 мл исходного раствора дихромата калия пропускали через реакционную колонку, содержащую 2 см<sup>3</sup> адсорбента. Далее через колонку пропускали 5 мл деионизированной воды и проводили определение содержания дихромат-иона в промывном растворе. Определение проводили по собственной окраске раствора фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4.2 с длиной волны 364 нм.

Степень очистки ( $N$ ) вычисляли по формуле (5)

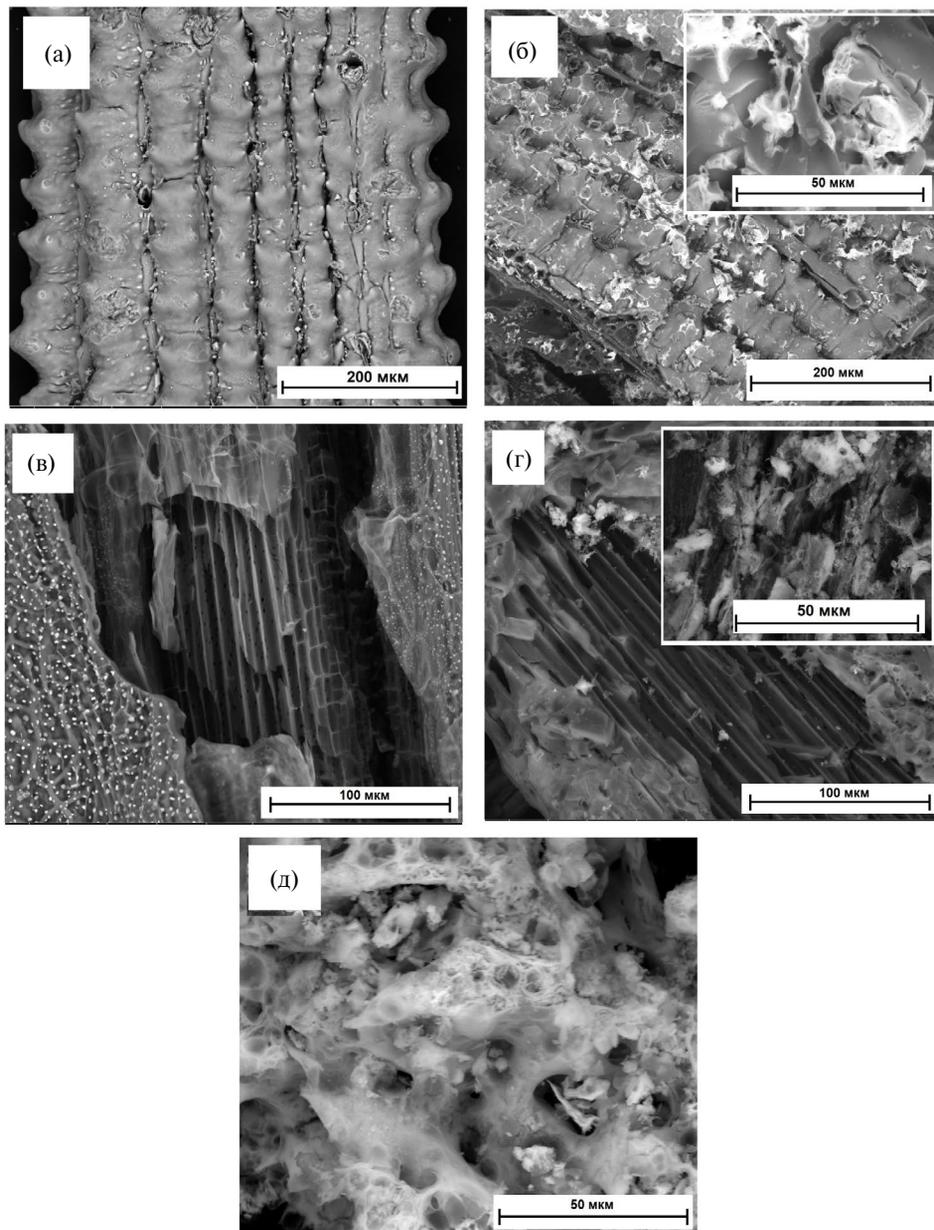
$$N = n \cdot 216 / m_0, \quad (5)$$

где  $n$  – количество десорбированных ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , моль, 216 г/моль – молярная масса дихромат-ионов,  $m_0$  – масса использованного композита, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, в приведены микрофотографии полученных образцов биочаров. В табл. 2 приведены их геометрические характеристики. В целом, биочары из рассматриваемых отходов производства имеют продолговатую структуру, но из лузги подсолнечника форма гранул более плоская и широкая.

Выход композиционного материала с биочаром из шелухи риса выше. Это может быть связано с более рыхлой структурой биочара из лузги подсолнечника (об этом можно судить по величине насыпной плотности), что приводит к его меньшей термической устойчивости и большим потерям в процессе термолитиза.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение биочаров из шелухи риса (а), лузги подсолнуха (в), композиционных материалов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /биочар из шелухи риса (б),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /биочар из лузги подсолнечника (г),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученного по золь-гель методу (д).

После термолиза во всех образцах на рентгенограмме (рис. 2) присутствуют линии, характеризующие фазу шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (PDF Number 010-74-6403). В образце 1 дополнительно присутствует оксид железа (III) (PDF Number: 010-76-8395). По результатам анализа рентгенограмм образцов рассчитанные значения

Таблица 2. Морфология биочаров

Носитель	Размер гранул носителя, мм	Площадь, мм <sup>2</sup>	Насыпная плотность, г/мл	Выход композита, %
Биочар из лузги подсолнечника	5.7 × 0.6	3.4	0.10	71.0
Биочар из рисовой шелухи	6.0 × 0.5	3.0	0.14	97.2

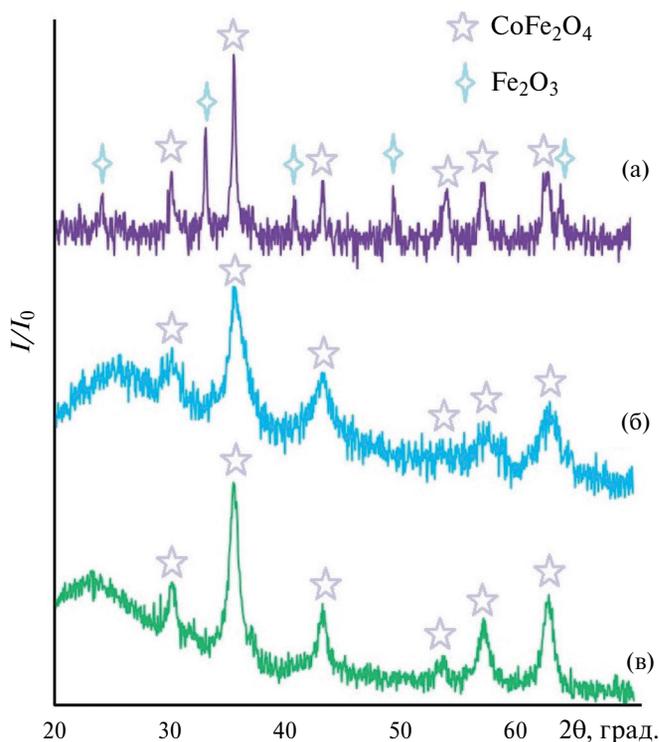


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных материалов: а – феррит кобальта (II); б – феррит кобальта (II) / подсолнух, в – феррит кобальта (II) / рис.

параметров кристаллической решетки, обращенности, длин связей приведены в табл. 3. На рис. 1б, г, д приведены микрофотографии синтезированных материалов. Как видно из полученных результатов, феррит кобальта (II) имеет близкие значения структурных характеристик вне зависимости от того, является ли он отдельно полученным веществом или входит в состав композита: величины рентгеновской плотности, объема элементарной ячейки, межatomные расстояния различаются в пределах 1%. Это может быть связано с близкими условиями синтеза, что приводит к формированию однотипных соединений. Однако размер кристаллитов для феррита кобальта (II) в составе органо-неорганического композиционного материала меньше на 9–25% по сравнению с «чистым»  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Таблица 3. Характеристика синтезированных материалов

Образец*	$a$ , нм	$\lambda$	$\rho_x$ , г·см <sup>-3</sup>	$V$ , (нм) <sup>3</sup>	$L_A$ , нм	$L_B$ , нм	$D$ , нм	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г
1	0.8394	0.07	5.28	0.591	0.3635	0.2971	106	15.8
2	0.8370	0.45	5.33	0.586	0.3624	0.2963	80	54.4
3	0.8386	0.20	5.30	0.590	0.3631	0.2969	96	44.2

\* Образец 1 – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, образец 2 – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / биочар из лужги подсолнечника, образец 3 – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / биочар из рисовой шелухи.

Также значительно (в 2.8–3.4 раза) увеличивается удельная площадь поверхности композита по сравнению с индивидуальным веществом. Это может быть связано с влиянием морфологии биочаров.

На микрофотографиях синтезированных материалов (рис. 1) видно, что «чистый» феррит кобальта (II) и композиционные материалы имеют различную морфологию. В первом случае образуются пористые округлые материалы. При формировании композиционного материала образуются биоподобные структуры, феррит кобальта (II) образует на поверхности тонкую пленку, повторяющую морфологию биочара. Такой внешний вид может быть связан с образованием супрамолекулярных структур. Схематически образование феррита кобальта (II) на поверхности биочара может быть представлено следующим образом (рис. 3). В процессе синтеза феррита кобальта (II) при смешивании растворов нитратов переходных металлов и аммиака наблюдали образование аморфного осадка, что может быть связано с получением смеси гидроксидов кобальта (II) и железа (II) по реакциям (6, 7).

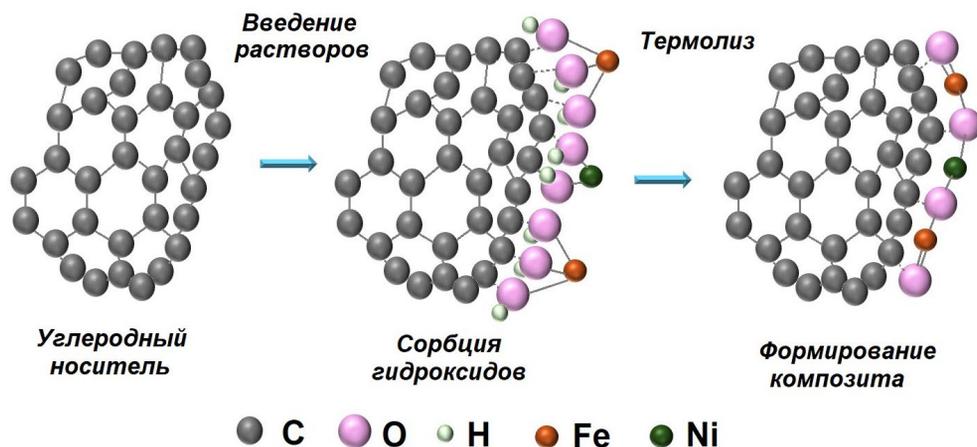
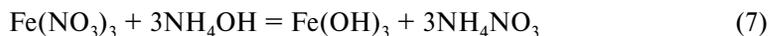
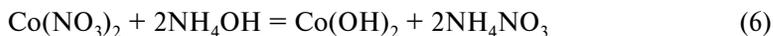
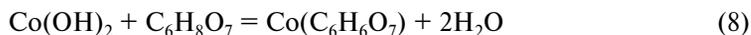


Рис. 3. Схематическое изображение процесса формирования композиционного материала.

Далее происходит сорбция гидроксидов на поверхности биочара за счет притяжения положительно заряженной поверхности органического вещества [49] и отрицательно заряженных ионов кислорода. При введении раствора лимонной кислоты формируются цитраты по реакциям (8, 9).



При дальнейшей термообработке наблюдали образование вязкого геля, который постепенно переходил в хрупкий пористый материал. В этом случае лимонная кислота выступала в двойной роли: как органическое топливо и диспергирующий агент, препятствующий образованию крупных частиц феррита кобальта (II). По окончании термообработки наблюдали образование порошка черного цвета.

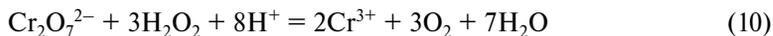
Феррит кобальта (II) принадлежит к структурному типу шпинели, в котором плотнейшая упаковка атомов кислорода образует октаэдрические (В-позиции) и тетраэдрические (А-позиции) пустоты. Распределение катионов кобальта и железа по указанным позициям (параметр обращенности  $\lambda$ ) связан с условиями формирования материала:



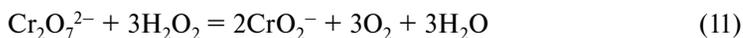
Возможны два крайних случая такого распределения – нормальная  $\text{Co}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$  и обращенная  $\text{Fe}[\text{CoFe}]\text{O}_4$  шпинели. В реальных оксидных шпинелях распределение катионов носит промежуточный характер. Для синтезированных шпинелей были рассчитаны значения  $\lambda$  (табл. 2). Получено, что наибольшей степенью обращенности обладает феррит кобальта (II) в составе композита с биочаром из луги подсолнечника.

Для изучаемых материалов был проведен эксперимент по удалению соединений хрома (VI) из водного раствора. Результаты представлены в табл. 4. Согласно полученным результатам, адсорбционная емкость «чистого» феррита кобальта (II) по соединениям хрома (VI) не высока – 0.99 мг/г, для композиционных материалов эта величина выше на 25–87% и сопоставима с полученными значениями других авторов (2–18 мг/г [50, 51]). По сравнению с биочарами адсорбционная емкость композиционных материалов выше на 7–11%. Таким образом, можно отметить факт наличия синергизма свойств органической и неорганической составляющей супрамолекулярного композита в отношении изучаемого процесса.

При введении в систему раствора пероксида водорода наблюдали процесс обильного выделения газообразных веществ, раствор изменял окраску с желто-оранжевой на коричневую. Следует предположить, что окраска раствора обусловлена присутствием совместно ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (желто-оранжевый цвет) и  $\text{Cr}^{3+}$  (сине-зеленый цвет) или  $\text{CrO}_2^-$  (изумрудно-зеленый цвет) в результате протекания окислительно-восстановительных процессов (10), (11).



или



**Таблица 4.** Адсорбционная емкость ( $N$ ) по соединениям хрома (VI) композиционных материалов, ферритов и биочаров

Образец	$N$ , мг/г
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.99
Биочар из лузги подсолнечника	6.48
Биочар из рисовой шелухи	4.32
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / биочар из лузги подсолнечника	6.98
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / биочар из рисовой шелухи	4.90
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (действие H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.06
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / биочар из лузги подсолнечника (действие H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	186
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / биочар из рисовой шелухи (действие H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	139

После завершения процесса (окончанием считали момент прекращения выделения газообразных веществ) раствор имел желтовато-зеленоватую окраску. Изменение валентного состояния хрома приводит к увеличению его адсорбции на поверхности феррита и композиционного материала, сорбционная емкость «чистого» феррита кобальта (II) увеличивается примерно на 7%. Для композиционных материалов наблюдали существенное изменение сорбционной емкости (в 140–170 раз).

Можно предположить, что феррит кобальта в составе супрамолекулярного композиционного материала выступает катализатором разложения пероксида водорода, вследствие чего происходит восстановление дихромат-иона в соединения хрома (III). Образовавшиеся частицы легче сорбируются на поверхности композиционного материала. Одновременно под действием высоко активного молекулярного кислорода, выделяющегося в момент разложения пероксида водорода, происходит процесс окисления соединений Cr (III) в Cr (VI) (12):



Увеличение степени очистки может быть связано с протеканием следующих реакций: образование системы Фентона Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (13):



Под действием пероксида водорода поверхность феррита MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni) приобретает отрицательный заряд (14):



Подобный эффект наблюдали в работе [52]. На поверхности отрицательно заряженного феррита происходит хемосорбция ионов Cr<sup>3+</sup>, образовавшихся в ходе реакции (10).

Наиболее высокие значения по очистке водного раствора показал супрамолекулярный композиционный материал CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/биочар из лузги подсолнечника. Это может быть связано по меньшей мере с двумя факторами: более высокой дисперсностью феррита кобальта (II) и его степенью обращенности. Первое обстоятельство является широко известным научным фактом: повышение

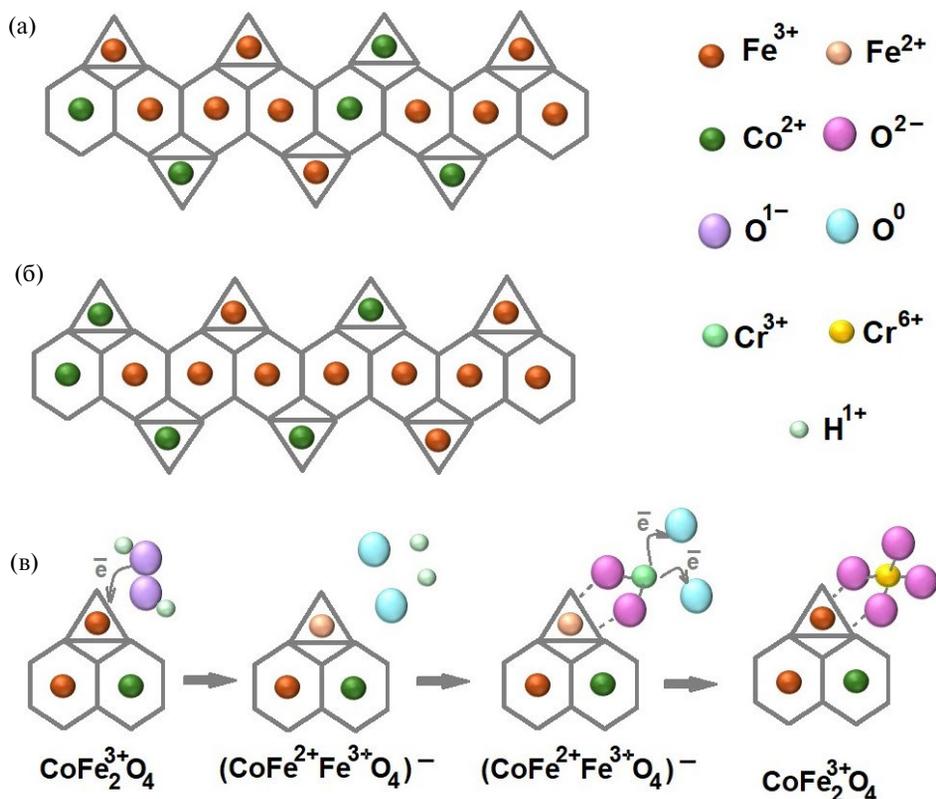


Рис. 4. Схематическое изображение распределения катионов по узлам решетки шпинели (а, б) в феррите кобальта и Фентон-подобного процесса (в).

каталитической и адсорбционной способности материалов с увеличением площади контакта поверхности активного материала в гетерофазном процессе.

Второй фактор – влияние степени обращенности феррита кобальта (II) на полноту протекания процесса катализа и сорбции – может быть связан с более удачным распределением катионов по узлам кристаллической решетки и доступностью катионов железа для реакции. Согласно проведенным расчетам (табл. 2), длины связей (Fe–O) в А-позиции шпинельной решетки больше, чем в В-позициях. Это облегчает возможность реакции взаимодействия ионов железа (III) с пероксидом водорода. На рис. 4 приведено схематическое изображение распределения катионов в  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в композите с биочаром из лузги подсолнечника (рис. 4а),  $\lambda = 0.45$ ,  $\text{Co}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}[\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{1.55}]\text{O}_4$  и с биочаром из рисовой шелухи (рис. 4б),  $\lambda = 0.2$ ,  $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}[\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}]\text{O}_4$ . В первом случае доступность ионов железа, занимающих тетраэдрические позиции решетки шпинели, более чем в 2 раза выше, что может служить объяснением более полного протекания реакции катализа и затем сорбции.

Полученные результаты могут быть полезны для выбора направления синтеза материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах хромосодержащие растворы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено изучение процесса синтеза феррита кобальта (II) и супрамолекулярных композиционных органо-неорганических материалов на его основе. Показано, что формирование феррита кобальта (II) на поверхности биочара из лузги подсолнечника и шелухи риса сопровождается образованием объемных иерархических структур, геометрия которых определяется морфологией биочара.

Установлено, что полученные композиты проявляют значительную каталитическую активность в Фентон-подобном процессе, что сопровождается повышением адсорбционной емкости по ионам хрома (VI) из водного раствора. Используя подобные материалы, можно одновременно с удалением ионов Cr (VI) из раствора снижать их токсическое действие за счет перехода в форму Cr (III). Полученные результаты могут быть востребованы для синтеза инновационных продуктов из отходов сельскохозяйственного производства для применения в системах водоочистки.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Финансирование: проект Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории в рамках межрегионального НОЦ Юга России (FENW-2024-0001).

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнение микроскопических исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pavesi T., Moreira J.C.* Mechanisms and individuality in chromium toxicity in humans // *J. Appl. Toxicol.* 2020. V. 40. P. 1183–1197.
2. *Guo S., Xiao C., Zhou N., Chi R.* Speciation, toxicity, microbial remediation and phytoremediation of soil chromium contamination // *Environ. Chem. Lett.* 2020. V. 1. P. 3.
3. *Filipowiak K., Wieszczycka K., Buchwald T., Nowicki M., Wojcik G., Aksamitowski P., Staszak K.* Reduction-adsorption of chromium (VI) by using IL-imprinted resin -innovative solution for water purification // *Journal of Molecular Liquids.* 2021. V. 343. N 116977.
4. *Wang J.Z., Wang H.H., Yang S., Zhou G.Q., Mu Y.H.* Purification of heavy metal chromium in saturated sand by artificial freezing: Mechanism and method optimization // *Research in Cold and Arid Regions.* 2022. V. 14. Is. 6. P. 370–376.
5. *Cai Y., Yang J., Ran Z., Bu F., Xu C., Shaaban M., Peng Q.* Optimizing Typha biochar with phosphoric acid modification and ferric chloride impregnation for hexavalent chromium remediation in water and soil // *Chemosphere.* 2024. N 141739.
6. *El-Shahawi M.S., Saigl Z.M., Alwael H., Al-Hawiti W.S., Dabi M.M., Al-Malki A.A.* Impact of Ag and  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosized material impregnated polyurethane foam solid platforms for removal

- of chromium (VI) in water: Kinetics, thermodynamic, and reusability // *Results in Chemistry*. 2024. V. 7. N 101361.
7. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В.* Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “пористое стекло–ZnO–Ag” и нанопорошка ZnO–Ag // *Физика и химия стекла*, 2022, Т. 48, № 1. С. 16–26.
  8. *Khan M., Din I., Aziz F., Qureshi I.U., Zahid M., Mustafa G., Sher A., Hakim S.* Chromium adsorption from water using mesoporous magnetic iron oxide-aluminum silicate adsorbent: An investigation of adsorption isotherms and kinetics // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*. 2023. V. 7. N 100368.
  9. *Mahpishanian S., Ahmadian-Alam L., Foudazi R.* Porous polymer nanocomposites containing single-walled carbon nanotubes for chromium (VI) removal from water // *Reactive and Functional Polymers*. 2023. V. 192. N 105719.
  10. *Priyadarshini M., Rekha E., Sathish A., Nithya K.* The relative performance of gelatin hydrogels doped with nanostructured transition-metal ferrites for chromium (VI) removal: Packed bed column studies and insights into reduction mechanisms // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. V. 137. P. 144–161.
  11. *Reshma S.P., Aparna N., Meril M.* Hexavalent chromium removal using reduced graphene oxide-zinc oxide composite fabricated via simple pyrolysis method // *Applied Surface Science Advances*. 2024. V. 19. N 100535.
  12. *Ozcelik E., Mercan E.S., Erdemir S., Karaman M., Tabakci M.* Calixarene-tethered textile fabric for the efficient removal of hexavalent chromium from polluted water // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 626. N 127045.
  13. *Iji J.O., Ibrahim F.B., Argungu A.S., Obada D.O.* Development and optimization of hydroxyapatite/kaolin-based ceramic materials as potential adsorbents for water purification // *Environmental Advances*. 2023. V. 13. N 100419.
  14. *Jia Y., Qing Y., Feng B., Zhong Y., Dai L., Wang M.* Green redox separation and efficient extraction of vanadium and chromium from leaching solution of chrome-vanadium slag // *Separation and Purification Technology*. 2024. V. 343. N 127098.
  15. *Masuku M., Nure J.F., Atagana H.I., Hlongwa N., Nkambule T.T.I.* Advancing the development of nanocomposite adsorbent through zinc-doped nickel ferrite-pinecone biochar for removal of chromium (VI) from wastewater // *Science of The Total Environment* 2024. V. 908. N 168136.
  16. *Zuo H., Xia Y., Liu H., Liu Z., Huang Y.* Preparation of activated carbon with high nitrogen content from agro-industrial waste for efficient treatment of chromium (VI) in water // *Industrial Crops and Products*. 2023. V. 194. N 116403.
  17. *La D.D., Dang T.D., Le P.C., Bui X.T., Chang S.W., Chung W.J., Kim S.C., Nguyen D.D.* Self-assembly of monomeric porphyrin molecules into nanostructures: Self-assembly pathways and applications for sensing and environmental treatment // *Environmental Technology & Innovation*. 2023. V. 29. N 103019.
  18. *Liu L., Song R., Wu Y., Song X., Song J., Chen M., Nie Y., Wang C., Wan J.* Efficient selective aerobic oxidation of sulfides by molecular dipole modulation in methylphosphate-substituted perylene diimide supramolecular polarization photocatalyst // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024. V. 663. P. 775–786.
  19. *Umar A., Kumar R., More P.S., Ibrahim A.A., Algadi H., Alhamami M.A., Baskoutas S., Akbar S.* Polyethylene glycol embedded reduced graphene oxide supramolecular assemblies for enhanced room-temperature gas sensors // *Environmental Research*. 2023. V. 236. Part 2. N 116793.
  20. *Adelpour T., Amini M., Shahverdi A.R., Mojtavavi S., Faramarzi M.A.* Enzymatic dual-faced Janus structures based on the hierarchical organic-inorganic hybrid matrix for an effective bio-removal and detoxification of reactive blue-19 // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. V. 257. Part 1. N 128493.
  21. *Liu L., Yan F., Liu H., Zhang M., Jin L., Xiao L., Ao Y.* Construction of hierarchical “organic-inorganic” structure by self-assembly to enhance the interfacial properties of epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2021. V. 210. N 108802.

22. Zoubi W.A., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 356. P. 850–856.
23. Ban Q., Liu Y., Liu P., Li Y., Qin Y., Zheng Y. Hierarchically nanostructured carbon nanotube/polyimide/mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for organic-inorganic lithium-ion battery anode // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022. V. 335. N 111803.
24. Ma P., Li X., Zhang Y., Han L., Xu Y. Hierarchical spinel-type corn-like MGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Co) architectures for selective triethylamine gas sensors // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. V. 133. N 105993.
25. Mazurenko R., Prokopenko S., Godzierz M., Hercog A., Makhno S., Szeluga U., Gorbyk P., Trzebicka B., Kartel M. Synthesis of nanosized spinel ferrites MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on the surface of carbon nanotubes for the creation of polymer composites with enhanced microwave absorption capacity // *Applied Materials Today*. 2023. V. 35. N 101972.
26. Zhou X., Meng T., Yi F., Shu D., Li Z., Zeng Q., Gao A., Zhu Z. Supramolecular assisted fabrication of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anchored nitrogen-doped reduced graphene oxide and its distinctive electrochemical activation process during supercapacitive study // *Electrochimica Acta*. 2021. V. 370. N 137739.
27. Cai S., Wu J., Mo Y., Dai Y., Liu P., Luo J., Zhang C., Liu Y., Liu J., Zhang Q., Du F., Wang Y., Chen H. Supramolecular Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-gluconic acid@-cyclodextrin magnetic composite: green synthesis using sucrose and application in removal of p-nitrophenol // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. N 111503.
28. Cancino-Gordillo F.E., Ortiz-Quinonez J.-L., Pal U. Rapid nitrophenol degradation using gel-combustion synthesized nickel/manganese cobaltite (Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2024. V. 659. N 159873.
29. Гаврилова М.А., Гаврилова Д.А., Кондрашкова И.С., Красилин А.А. Формирование нанокристаллов Zn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в условиях растворного горения: влияние типа “топлива” на структуру и морфологию // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 4. С. 459–470.
30. Томина Е., Куркин Н., Конкина Д. Наноразмерный катализатор ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> для очистки сточных вод от красителей окислительной деструкцией // *Экол. и пром. России*. 2022. Т. 26. Вып. 5. С. 17–21.
31. Wu Q., Song Y. Enhanced interfacial charge migration through fabrication of p-n junction in ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/biochar composite for photocatalytic doxycycline hydrochloride degradation // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 453 (1). N 139745.
32. Ansari F., Bazarganipour M., Salavati-Niasari M. NiTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites: Simple sol-gel auto-combustion synthesis and characterization by utilizing onion extract as a novel fuel and green capping agent // *Mat. Scien. Semicond. Proces.* 2016. V. 43. P. 34–40.
33. Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. Влияние условий маннит-нитратного синтеза на фотокаталитические свойства Ф-Bi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 672–680.
34. Li W., Zhang H., Huang S., Xu J., Liu L., Li J., Jing J., Zhu Y. Electron-enriched supramolecular PDI-SiO<sub>2</sub> promoting PDS activation for enhanced photocatalytic advanced oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2024. V. 340. N 123262.
35. Shi Y., Li J., Wan D., Huang J., Liu Y. Peroxymonosulfate-enhanced photocatalysis by carbonyl-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for effective degradation of the tetracycline hydrochloride // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 749. N 142313.
36. Miao H., Yang J., Sheng Y.Q., Li W.L., Zhu Y.F. Controlled synthesis of higher interfacial electron transfer graphite-like carbon nitride/perylene-tetracarboxylic diimide heterogeneous for enhanced photocatalytic activity // *Sol. Rrl.* 2021. V. 5. N 2000453.
37. Wang Y., Wang H., Li J., Zhao X. Facile synthesis of metal free perylene imide-carbon nitride membranes for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants in the presence of peroxymonosulfate // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 278. N 18981.

38. Ji Q.Y., Cheng X.Y., Wu Y.J., Xiang W.M., He H., Xu Z., Xu C.M., Qi C.D., Li S.Y., Zhang L.M., Yang S.G. Visible light absorption by perylene diimide for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of bisphenol A // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. N 119579.
39. Zhang H.J., Chen X.J., Zhang Z.J., Yu K.Y., Zhu W., Zhu Y.F. Highly-crystalline triazine-PDI polymer with an enhanced built-in electric field for full-spectrum photocatalytic phenol mineralization // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 287. N 119957.
40. Yang J., Miao H., Li W.L., Li H.Q., Zhu Y.F. Designed synthesis of a p-Ag<sub>2</sub>S/n-PDI self-assembled supramolecular heterojunction for enhanced full-spectrum photocatalytic activity // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 6482–6490.
41. Wang J., Wang Z., Dai K., Zhang J. Review on inorganic–organic S-scheme photocatalysts // *J. Mater. Scien. Technol.* 2023. V. 165. P. 187–218.
42. Song M.S., Patil R.P., Hwang I.S., Mahadik M.A., Jang T.-H., Oh B.T., Chae W.-S., Choi S.H., Lee H.H., Jang J.S. In situ fabrication of Ag decorated porous ZnO photocatalyst via inorganic–organic hybrid transformation for degradation of organic pollutant and bacterial inactivation // *Chemosphere.* 2023. V. 341. No 140057.
43. Цветков М.В., Подлесный Д.Н., Зайченко А.Ю., Салганская М.В., Цветкова Ю.Ю., Фрейман В.М., Салганский Е.А. Плавкость золы отходов растениеводства в условиях высокотемпературной переработки // *Журнал прикладной химии.* 2021. Т. 94. Вып. 3. С. 371–379.
44. Shabelskaya N.P., Arzumanova A.V., Gaidukova Yu.A., Sulima S.I., Vasileva E.V., Yakovenko E.A. Simple single reactor synthesis of nickel (II)-cobalt (II) ferrite composites with biochar and their photocatalytic properties // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 2023. V. 14. № 4. P. 045002.
45. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Раджабов А.М., Ульянова В.А., Гайдукова Ю.А. Технологические особенности получения феррита цинка с применением золь–гель-метода // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59. № 3. С. 260–265.
46. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Radjabov A.M., Burachevskaya M., Lobzenko I., Minkina T., Sushkova S. Formation of Biochar Nanocomposite Materials Based on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Purification of Aqueous Solutions from Chromium Compounds (VI) // *Water (Switzerland).* 2023. V. 15. Is. 1. No. 93. P. 11.
47. Welter N., Leichtweis J., Silvestri S., Sánchez P.I.Z., Mejía A.C.C., Carissimi E. Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for photo-Fenton degradation of Rhodamine B // *Journal of Alloys and Compounds.* 2022. V. 90125. P. 163758.
48. Sadeghi S., Mohammadi B.T. Magnetic dispersive micro-solid-phase extraction using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AC-DZ nanosorbent for the determination of Cr(VI) in water samples // *Journal of Dispersion Science and Technology.* 2021. V. 44. No 1. P. 1–11.
49. Березкин В.И. Процессы переноса заряда в легированном натрием углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. № 10. С. 1971–1977.
50. Anions K.V., Ryabchenko E.S., Yanovska V.A., Tertykh O.Yu., Kichkiruk, Sternik D. Adsorption Properties of Vermiculite with In Situ–Immobilized Polyaniline with Respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) // *Adsorption Science Technology.* 2014. V. 32. No 1.
51. Xu Q., Feng J., Li L., Xiao Q., Wang J. Hollow ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. V. 641. P. 110–118.
52. Zuo J., Han G., Wang W., Huang Y., Liu B., Su S. Study on the Application of Modified MOFs to the Treatment of Simulated Metallurgical Wastewater // *TMS 51st Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings.* 2022. P. 863–871.