

## **Структура и физико-химические свойства наноструктурированного сорбционного материала на основе оксида графена, модифицированного органическими полимерами**

**А. Е. Бураков, Э. С. Мкртчян, И. В. Буракова,  
О. А. Ананьева, Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев**

Разработан метод синтеза нового гибридного наноструктурированного сорбента на основе оксида графена, модифицированного органическими полимерами биологического происхождения, такими как хитозан и лигнин. Рассмотрено влияние различного массового соотношения исходных компонентов смеси (оксида графена, лигносульфоната, хитозана) на эксплуатационные свойства конечного сорбента применительно к процессам жидкофазной сорбции органических красителей и ионов тяжелых металлов. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния оценены свойства полученных композиций. Сделано предположение, что при формировании нанокомпозигов макромолекулы хитозана и лигносульфоната располагаются между слоями оксида графена. Сорбционная способность материалов различных партий изучена в статических условиях на примере сорбции ионов свинца и молекул органического красителя метиленового синего. Установлено, что сорбционная емкость для композиции 20:1:1 имеет максимальное значение в рассматриваемой линейке образцов и составляет 1849,8 мг/г по МС и 324,6 мг/г по ионам свинца при времени сорбции 15 мин. Показано, что синтезированные наноструктурированные композиты, модифицированные экологически чистыми и экономичными добавками, пригодны для удаления из воды загрязняющих веществ различной природы.

**Ключевые слова:** оксид графена, лигнин, хитозан, адсорбция, сорбционная емкость, свинец, метиленовый синий.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2023-8-27-36**

### **Введение**

В настоящее время перспективными и значимыми для конкретных практических применений являются углеродные наноматериалы [1 – 3]. Этот тип наноструктур обладает уникальным набором структурных, теплофизических и химических свойств [4, 5]. Углеродные наноматериалы могут быть получены из природного органического сырья и, следовательно, считаются экологически безопасными [4 – 6].

Присущие углеродным наноматериалам свойства, такие как размер в наномасштабе, развитая поверхность, реализация макроквантовых и кван-

товых эффектов, способствуют их высокой реакционной способности, адсорбционной активности и эффективности, в частности, при очистке сточных вод, технической и бытовой водоподготовке, ремедиации техногенно-деградированных водных систем [7 – 10].

Среди всех углеродных наноматериалов особенно выделяется графен, либо его окисленные формы, которые обладают уникальными характеристиками, включая значительную реакционную активность, высокую удельную поверхность, отличные механические, электрические и термические свойства [11, 12]. Графен и оксид графена (ОГ) особенно выделяются среди углеродных на-

ноструктур, их применяют при адсорбции и разделении органических и неорганических соединений, в противовирусных и антимикробных материалах, при хранении и производстве водорода и т. д. [13 – 20]. В [16] путем замачивания графенового гидрогеля в растворе аммиака получен графеновый аэрогель с высокой механической прочностью, регулируемой плотностью и объемом пор. Данный материал имеет адсорбционную емкость по Pb (II), равную 80 мг/г. В [17] разработан трехмерный пористый ксерогель на основе оксида графена путем молекулярной самосборки ОГ на матрице хитозана и было исследовано его применение для удаления различных ионов тяжелых металлов из сточных вод. Адсорбционная способность по свинцу составила 40,92 мг/г при 25 °С и pH = 9,0. Кинетические исследования показали, что резкое снижение содержания ионов металла в растворе происходит за 8 ч, но материал полностью насыщается в течение 24 ч. Восстановленный этилендиамином ОГ [18] показал адсорбционную емкость 413,22, 162,33, 55,34 и 42,46 мг/г для Pb(II), Cd(II), Cu(II) и Mn(II), соответственно, при времени контакта 60 мин.

В [19] сорбционная емкость по красителю метиленовому синему (МС) многослойных углеродных нанотрубок с карбоксильными функциональными группами (МУНТ-СООН), интегрированными в гранулы из альгината кальция (АК) (АК-МУНТ-СООН), составляет 1189 мг/г. Экспериментальные исследования проводили при комнатной температуре (22 ± 0,5 °С), концентрации МС — 1000 мг/л, массе материала — 15 мг, объеме пробы — 40 мл. В [20] изготовлен композитный адсорбент на основе микрогранул карбоксиметилцеллюлозы, содержащий карбоксилированный оксид графена (КМЦ/ОГ-СООН). Максимальная сорбционная емкость по МС составила 129,8 мг/г за 10 мин при температуре 25 °С, pH = 10, массе 0,05 г, концентрации 200 мг/л, объеме пробы 50 мл.

Применение различных форм графена для удаления токсичных загрязнителей различной химической природы ограничено из-за недостаточной адсорбционной эффективности, относительной сложности и неочевидной экономической целесообразности промышленного производства подобных сорбентов. Чтобы преодолеть это, необходимо повысить адсорбционную способность и активность подобных наноматериалов путем их модифицирования и функционализации биомолекулами, полимерами и неорганическими соединениями [21 – 24].

За последнее время существенно возрос интерес к модифицированию графеновых материалов

“зелеными” биополимерами, в частности, хитозаном, лигнином [25 – 27].

Лигнин — одна из трех основных биомолекул лигноцеллюлозной биомассы, обладает большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, таких как фенольные гидроксильные группы, и трехмерной структурой, и является логичным кандидатом для синтеза и модифицирования адсорбентов [25]. Лигнин и адсорбенты на его основе широко применяют для удаления ионов тяжелых металлов, таких как медь, свинец, кадмий, цинк [26, 27]. Органические красители также можно удалить с помощью адсорбентов на основе лигнина [26].

Хитозан (Х) представляет собой деацетилированный продукт хитина (второго по распространенности полисахарида в мире после целлюлозы), это общедоступный бюджетный природный продукт. Этот материал обладает такими свойствами, как биосовместимость, биоразлагаемость и выдающимся хелатирующим поведением (наличие свободных гидроксильных (–ОН) и аминных (–NH<sub>2</sub>) функциональных групп в структуре хитозана обеспечивает превосходное молекулярное взаимодействие с красителями, органическими компонентами и анионными загрязнениями) [28 – 30].

Применение бюджетных материалов в составе сорбента существенно снизит его стоимость при производстве в промышленных масштабах, при этом обеспечивая высокую эффективность при целевом использовании в системах очистки и водоподготовки.

Ранее авторами были получены нанокомпозиты на основе ОГ, модифицированного лигносульфонатом (ЛС) и хитозаном, соответственно [31]. Адсорбционная емкость достигала по Pb<sup>2+</sup>: для нанокомпозита ОГ/ЛС — 178,1 мг/г, для ОГ/Х — 197,38 мг/г; а по Cu<sup>2+</sup>: для ОГ/ЛС — 162,39 мг/г, для ОГ/Х — 186,17 мг/г.

Цель работы — синтез и исследование физико-химических свойств сорбционного материала на основе ОГ, модифицированного хитозаном и лигнином, а также оценка сорбционной способности полученного нанокомпозита по отношению к загрязнителям различной химической природы.

## Экспериментальная часть

### Синтез нанокомпозита

В исходную суспензию ОГ (1 масс. % суспензия производства ООО “НаноТехЦентр”, г. Тамбов, Россия) добавили 1 М раствор NaOH (ООО

“АО РЕАХИМ”, Москва) для доведения смеси до  $\text{pH} = 10$ . Далее источник лигнина — лигносульфонат порошкообразный (ООО “АКВАХИМ”, Казань, Россия) растворили в дистиллированной воде, предварительно нагретой до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , в течение 30 мин. Остывший ЛС добавили в суспензию ОГ и продолжили перемешивание в течение 10 мин. В полученную смесь ОГ/ЛС добавляли сшивающий агент — хитозан  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4$  (Fengchen Group Co., Ltd., China), предварительно растворенный в растворе уксусной кислоты ( $1,5\text{ M CH}_3\text{COOH}$ ). Для лучшего распределения хитозана в смеси ОГ/ЛС, проводили перемешивание с использованием ультразвука в течение 10 мин. Для образования гидрогеля, полученную смесь ОГ/ЛС/Х подвергли нагреву в течение 24 ч при  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Завершающим этапом синтеза являлась загрузка гидрогеля ОГ/ЛС/Х в лиофильную сушилку (Scientz-10n, China) для замораживания образца до  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  и последующей лиофилизации в течение 48 ч, что способствует образованию пористого каркаса вследствие сублимации растворителя. Для выявления лучшего соотношения ОГ:ЛС:Х были выбраны следующие пропорции смеси: 100:1:1, 20:1:1, 10:1:1, 5:1:1, 2:1:1, 1:1:1.

#### Определение свойств нанокompозитов

Микрофотографии и элементный состав материалов были получены методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью сканирующего JSM-7600F (JEOL Ltd., Токио, Япония) и просвечивающего электронного микроскопов JEM-2010 instrument (JEOL Ltd., Токио, Япония) (Лаборатория электронной микроскопии, ТИШУМ, г.Троицк, Московская обл.). Качественный и количественный фазовый состав оценивали с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE, Германия,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $40\text{ кВ}$  при  $40\text{ мА}$ ,  $\lambda = 0,1541\text{ нм}$ ); данные записывали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $110^\circ$ . Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на рамановском микроскопе DXR™ (Thermo Scientific Instruments Group, Уолтем, Массачусетс, США) с разрешением  $5\text{ см}^{-1}$ . Определение потерь массы и тепловых эффектов проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Зельб, Германия), который позволяет осуществлять одновременные измерения термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для получения ИК-спектров исходных компонентов и образцов нанокompозита использова-

ли ИК-фурье-спектрометр Jasco FT/IR 6700 (Jasco International Co., Ltd., Япония). Регистрацию ИК-спектров проводили с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ .

#### Адсорбционные исследования

Для определения сорбционной способности нанокompозитов по отношению к ионам  $\text{Pb}^{2+}$  и молекулам метиленового синего были проведены кинетические эксперименты в ограниченном объеме. Условия проведения эксперимента:  $0,01\text{ г}$  сорбента,  $30\text{ мл}$  раствора с начальной концентрацией  $C_0 = 100\text{ мг/л}$  для  $\text{Pb}^{2+}$  и  $C_0 = 1500\text{ мг/л}$  для МС при  $\text{pH} = 6$ , время сорбции —  $10\text{ мин}$ . Оптическую плотность растворов синтетического красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400В (ООО “Экрос-Инжиниринг”, Санкт-Петербург, Россия) при длине волны  $\lambda = 815\text{ нм}$ . Равновесную концентрацию ионов тяжелых металлов в водных растворах измеряли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр ARLQuant ThermoScientific, ThermoScientific, США).

#### Результаты и обсуждение

##### Структурные и физико-химические свойства нанокompозита ОГ/ЛС/Х

Согласно полученным СЭМ и ПЭМ изображениям (рис. 1), микроструктура нанокompозитов представляет собой плотные слои материала, равномерно покрытые графеновыми листами. На микроуровне не выявлено дефектов графеновой структуры.

Существенного различия в спектрах КР образцов не отмечено (рис. 2). Во всех трех случаях присутствуют пики D, G, 2D и D+G, которые характерны для материалов на основе оксида графена, изменения положения которых с ростом содержания ОГ в образцах практически не происходит. Значение соотношения  $I_D/I_G$  также существенно не меняется. Для образца с максимальным соотношением ОГ оно несколько ниже, чем для остальных, что, возможно, обусловлено тем, что доля  $\text{sp}^3$ -атомов углерода в составе хитозана и лигносульфоната больше, чем в использованном для синтеза композитов оксиде графена.

ИК-спектр ОГ имеет типичный вид (рис. 3). Широкая полоса поглощения в диапазоне  $3000 - 3700\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям связей O – H. Пара слабо выраженных полос при  $2920, 2850\text{ см}^{-1}$  обусловлена колеба-



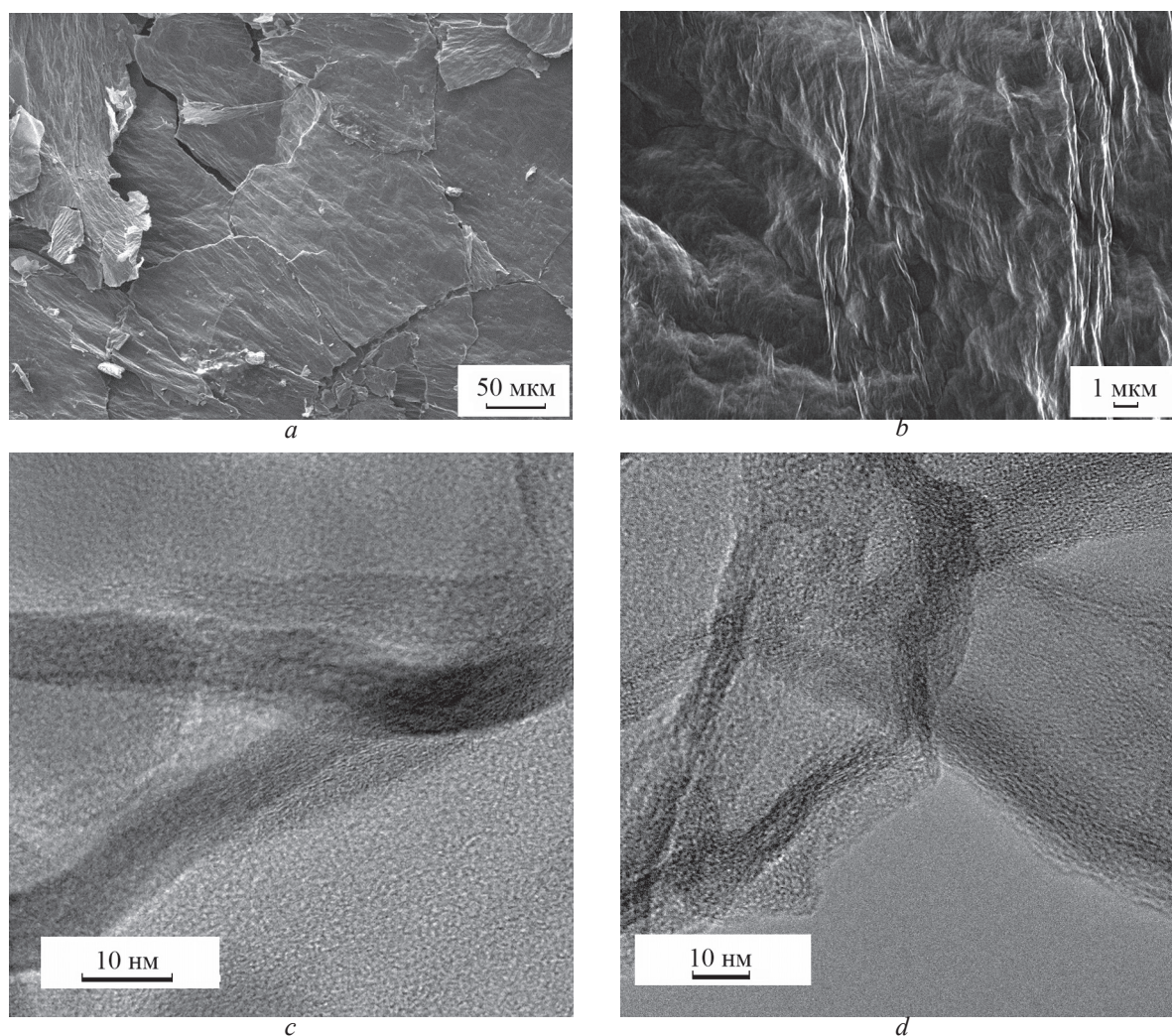


Рис. 1. СЭМ (a, b) и ПЭМ (c, d) изображения нанокompозита ОГ/ЛС/Х (20:1:1).

Fig. 1. SEM (a, b) and TEM (c, d) images of the nanocomposite GO/LS/CS (20:1:1).

ями связей С – Н в алкильных группах. Полоса при  $1730\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связей С = О в карбонильных группах. Полоса поглощения при  $1620\text{ см}^{-1}$ , вероятно, суперпозиция вкладов от колебаний двойных связей С = С [32] и деформационных колебаний молекул воды. Полоса при  $1047\text{ см}^{-1}$  относится к колебанию связей С – О в эпокси- и алкоксигруппах.

В спектре хитозана (рис. 3) присутствуют характерные полосы при  $1655$ ,  $1322$ ,  $1260$ ,  $1078$  и  $897\text{ см}^{-1}$ , указывающие на наличие связей С – Н и аминогрупп. Полоса при  $1156\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями связей мостика С–О–С [33].

В спектре лигносульфоната (рис. 3) полосы при  $1600$ ,  $1509$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  обусловлены колеба-

ниями ароматического кольца лигнина. Полоса при  $1137\text{ см}^{-1}$  наряду с широкой полосой в области  $3100 - 3600\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие связей О – Н. Интенсивный пик при  $1031\text{ см}^{-1}$  вызван валентными колебаниями сульфогрупп.

Спектры композиционных материалов ОГ/ЛС/Х в наибольшей мере сходны с ИК-спектром ОГ (рис. 3). На них обнаруживаются полосы, связанные с наличием связей О–Н (широкий пик с максимумом поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$ ) и С = О ( $1718\text{ см}^{-1}$ ). Для всех трех вариантов композитов (1:1:1, 5:1:1 и 20:1:1) на ИК-спектрах присутствует пик при  $1400\text{ см}^{-1}$ , которого нет на спектрах исходных компонентов. Согласно [34], он обусловлен наличием солей аминов, образующихся в кислот-

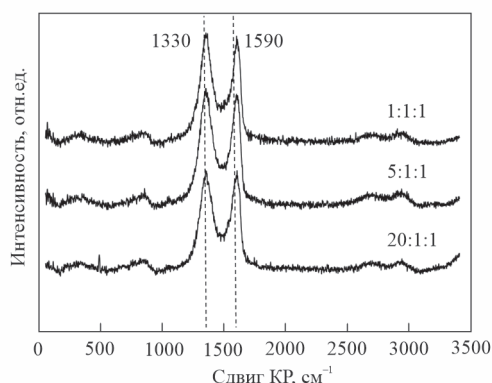


Рис. 2. Совмещенные КР-спектры нанокomпозитов с различным соотношением исходных компонентов ОГ/ЛС/Х: 1 — 1:1:1, 2 — 5:1:1, 3 — 20:1:1.

Fig. 2. Combined Raman spectra of nanocomposites with different ratios of initial components GO/LS/CS: 1 — 1:1:1, 2 — 5:1:1, 3 — 20:1:1.

ной среде, в которой происходит формирование композитов. Только на спектре композита состава 1:1:1, содержащего минимальное количество ОГ присутствуют пики при  $1156\text{ см}^{-1}$  (как у хитозана) и  $1078\text{ см}^{-1}$  (как у лигносульфоната). В спектрах композитов, содержащих бóльшую долю ОГ, полос, характерных для хитозана и лигносульфо-

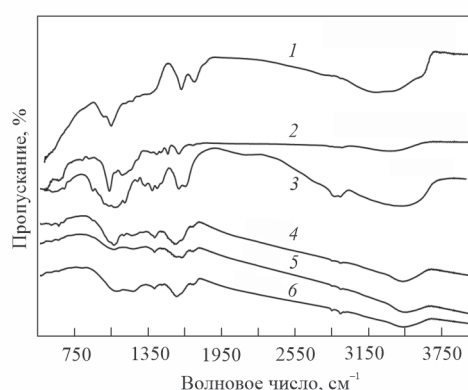


Рис. 3. ИК-спектры нанокomпозита ОГ/ЛС/Х различного соотношения и исходных веществ: 1 — ОГ, 2 — ЛС, 3 — Х, 4 — ОГ/ЛС/Х = 1:1:1, 5 — ОГ/ЛС/Х = 5:1:1, 6 — ОГ/ЛС/Х = 20:1:1.

Fig. 3. IR spectra of the GO/LS/CS nanocomposite with various ratios and initial substances: 1 — GO, 2 — LS, 3 — CS, 4 — GO/LS/CS = 1:1:1, 5 — GO/LS/CS = 5:1:1, 6 — GO/LS/CS = 20:1:1.

ната, не наблюдается. Это может указывать на то, что при формировании композитов макромолекулы хитозана и лигносульфоната располагаются между слоями оксида графена. Весьма вероятным является взаимодействие в кислой среде между сульфогруппами лигносульфоната и аминогруппами хитозана с образованием ионных связей.

На спектре ОГ имеется единственный интенсивный симметричный пик при  $2\theta = 12^\circ$  (рис. 4). Рассчитанное по формуле Вульфа – Брегга, значение межплоскостных расстояний составляет  $7,35\text{ \AA}$ . Согласно данным [24], это типичная картина для оксида графена.

На рентгеновской дифрактограмме лигносульфоната имеются пики при  $2\theta$  равных  $22^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $33^\circ$  и  $46^\circ$ . На рентгеновской дифрактограмме хитозана наиболее интенсивный пик расположен при  $2\theta = 20^\circ$  [28]. Для образца ОГ/ЛС/Х (1:1:1) характерно, что пик, отвечающий за кристаллическую фазу оксида графена отсутствует. Широкий пик при  $2\theta = 21^\circ$  характеризует наличие смешанной фазы хитозана и лигносульфоната. Материал ОГ/ЛС/Х (5:1:1) наиболее аморфизирован. Присутствуют широкие малоинтенсивные пики при 13, 22 и 43 градусах, которые могут соответствовать фазам оксида графена, хитозана и лигносульфоната. Для образца ОГ/ЛС/Х (20:1:1) характерно, что пик при 13 градусах становится более выраженным и симметричным (рис. 4). Пики

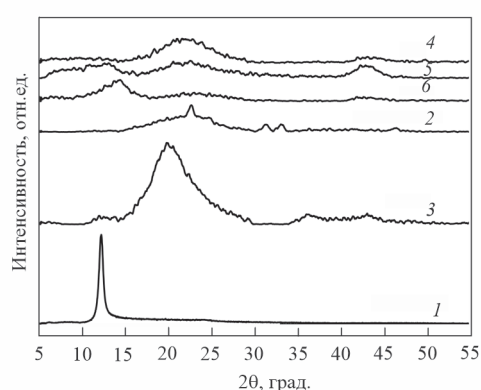


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозита ОГ/ЛС/Х различного соотношения и исходных веществ: 1 — ОГ, 2 — ЛС, 3 — Х, 4 — ОГ/ЛС/Х = 1:1:1, 5 — ОГ/ЛС/Х = 5:1:1, 6 — ОГ/ЛС/Х = 20:1:1.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the GO/LS/CS nanocomposite with various ratios and initial substances: 1 — GO, 2 — LS, 3 — CS, 4 — GO/LS/CS = 1:1:1, 5 — GO/LS/CS = 5:1:1, 6 — GO/LS/CS = 20:1:1.

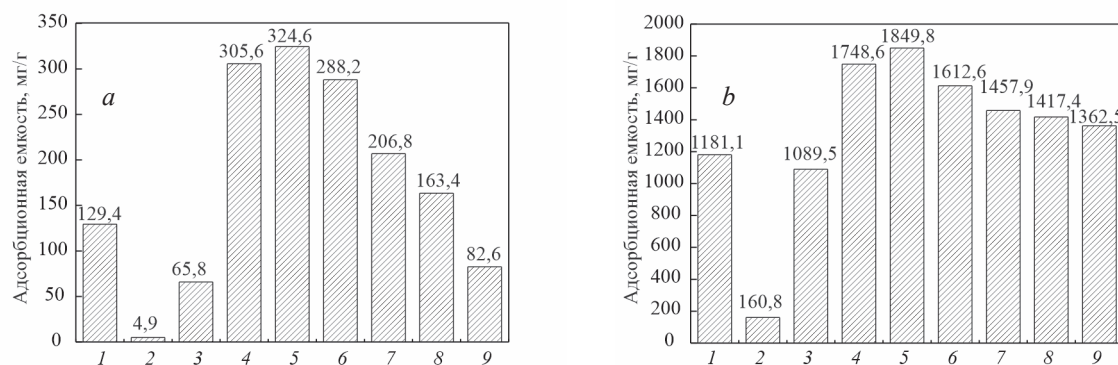


Рис. 5. Сорбционная способность различных партий нанокompозита ОГ/ЛС/Х по: *a* — ионам свинца, *b* — по молекулам красителя МС. 1 — ОГ, 2 — ЛС, 3 — Х, 4 — ОГ/ЛС/Х = 100:1:1, 5 — ОГ/ЛС/Х = 20:1:1, 6 — ОГ/ЛС/Х = 10:1:1, 7 — ОГ/ЛС/Х = 5:1:1, 8 — ОГ/ЛС/Х = 2:1:1, 9 — ОГ/ЛС/Х = 1:1:1.

Fig. 5. Sorption capacity of GO/LS/CS nanocomposite different batches for: *a* — lead ions, *b* — dye molecules MB. 1 — GO, 2 — LS, 3 — CS, 4 — GO/LS/CS = 100:1:1, 5 — GO/LS/CS = 20:1:1, 6 — GO/LS/CS = 10:1:1, 7 — GO/LS/CS = 5:1:1, 8 — GO/LS/CS = 2:1:1, 9 — GO/LS/CS = 1:1:1.

хитозана и лигносульфоната практически отсутствуют.

Процессы термической деструкции композитов и исходного оксида графена заметно различаются. Согласно данным термического анализа, наиболее выраженное снижение массы оксида графена приходится на интервал температур 180 – 240 °С, в котором, вероятно, происходит интенсивное отщепление кислородсодержащих групп. Для композита 1:1:1 имеется три интервала температур 180 – 200, 300 – 400 и более 500 °С, в которых последовательно разлагаются компоненты материала. Для нанокompозитов с массовым содержанием 5:1:1 и 20:1:1 наиболее интенсивное снижение массы происходит при 160 – 210 °С с постепенной потерей массы до 40 – 60 % при 900 °С. В изученном температурном диапазоне образец 5:1:1 характеризуется наименьшими потерями массы.

#### Выбор соотношения компонентов нанокompозита

Результаты определения наилучшего соотношения исходных компонентов нанокompозита ОГ/ЛС/Х приведены на рис. 5.

Установлено (рис. 5), что максимальную сорбционную емкость как по МС, так и по ионам Pb<sup>2+</sup> демонстрируют нанокompозиты с массовым соотношением ОГ:ЛС:Х = 20:1:1. Увеличение относительного содержания в композите смеси лигносульфоната и хитозана способствует уменьшению показателей адсорбции обоих апробирован-

ных поллютантов, но для ионов свинца тенденция к снижению выражена намного сильнее.

Нанокompозиты проявляют более высокую сорбционную эффективность в сравнении с исходными материалами.

По литературным данным [26 – 30] и результатам ИК-спектроскопии, в составе исходных компонентов и композитов имеются функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, аминные, сульфогруппы), обеспечивающие отрицательный заряд поверхности материала и эффективную сорбцию катионов металлов и катионных красителей, то есть ионов Pb<sup>2+</sup> и МС, соответственно. Однако сравнение значений сорбционной емкости по данным поллютантам показывает, что механизм их удержания может различаться. Молярные массы ионов свинца и метиленового синего составляют 207 и 320 г/моль, соответственно, при этом максимальное значение сорбционной емкости по этим веществам — 324,6 и 1849,8 мг/г. Следовательно, адсорбция ионов Pb<sup>2+</sup> обеспечивается за счет электростатического притяжения, а удержание МС, содержащего бензольные кольца, происходит, главным образом, за счет π-π-электронного и Ван-дер-Ваальсова взаимодействий с компонентами композитного сорбента [35].

#### Выводы

Разработан и синтезирован новый композиционный наноструктурный материал для жидкофазной адсорбции загрязнителей. Сорбент



представляет собой нанокompозит на основе оксида графена, модифицированного органическими биополимерами — производными хитина и лигнина — хитозаном и лигносульфонатом, синтезированным в форме гибридного лиофилизированного криогеля.

Образцы нанокompозита исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии.

Проведена серия экспериментальных исследований по определению оптимального соотношения состава трехкомпонентного нанокompозита. Критерием оценки являлась адсорбционная емкость нанокompозитов по отношению к ионам  $Pb^{2+}$  и синтетического красителя метиленового синего. Установлено, что состав ОГ/ЛС/Х (20:1:1) дает наилучшие сорбционные показатели, в том числе и в сравнении с исходными веществами. Для данного состава определена экспериментальная сорбционная емкость — 1849,8 мг/г по МС и 324,6 мг/г по ионам  $Pb^{2+}$ .

Адсорбция ионов  $Pb^{2+}$  обеспечивается преимущественно за счет электростатического притяжения. Извлечение МС, содержащего бензолные кольца, происходит, главным образом, за счет  $\pi$ - $\pi$ -электронного и Ван-дер-Ваальсова взаимодействий с компонентами нанокompозита.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.*

## **Литература/References**

1. Goswami A.D., Trivedi D.H., Jadhav N.L., Pinjari D.V. Sustainable and green synthesis of carbon nanomaterials: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, v. 9, no. 5, art. 106118.
2. Mauter M.S., Elimelech M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environmental Science and Technology*, 2008, v. 42, no. 16, pp. 5843 – 5859.
3. Smith S.C., Rodrigues D.F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon*, 2015, v. 91, pp. 122 – 143.
4. Dlamini N., Mukaya H.E., Nkazi D. Carbon-based nanomaterials production from environmental pollutant byproducts: A review. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, v. 60, art. 101953.
5. Zhang S., Jiang S.F., Huang B.C., Shen X.C., Chen W.J., Zhou T.P., Cheng H., Cheng B., Wu C., Li W., Jiang H., Yu H.Q. Sustainable production of value-added carbon nanomaterials from biomass pyrolysis. *Nature Sustainability*, 2020, v. 3, no. 9, pp. 753 – 760.
6. Yousefi M., Gholami M., Oskoei V., Mohammadi A.A., Baziari M., Esrafil A. Comparison of LSSVM and RSM in simulating the removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetization of functionalized multi-walled carbon nanotubes: Process optimization using GA and RSM techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, v. 9, no. 4, art. 105677.
7. Aung W.M., Marchenko M.V., Troshkina I.D., Burakova I.V., Gutnik I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Scandium adsorption from sulfuric-chloride solutions by PANI/CNTs nanocomposite. *Advanced Materials & Technologies*, 2019, v. 4, no. 16, pp. 58 – 65.
8. 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, v. 9, no. 3, art. 424.
9. Aigbe U.O., Osibote O.A. Carbon derived nanomaterials for the sorption of heavy metals from aqueous solution: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, v. 16, art. 100578.
10. Wang J., Zhang Q., Shao X., Ma J., Tian G. Properties of magnetic carbon nanomaterials and application in removal organic dyes. *Chemosphere*, 2018, v. 207, pp. 377 – 384.
11. Liu W.W., Chai S.P., Mohamed A.R., Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, v. 20, pp. 1171 – 1185.
12. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, v. 39, no. 1, pp. 228 – 240.
13. Ajala O.J., Tijani J.O., Bankole M.T., Abdulkareem A.S. A critical review on graphene oxide nanostructured material: Properties, synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 2022, v. 18, art. 100673.
14. Rajabi H., Jafari S.M., Feizy J., Ghorbani M., Mohajeri S.A. Preparation and characterization of 3D graphene oxide nanostructures embedded with nanocomplexes of chitosan- gum Arabic biopolymers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 162, pp. 163 – 174.
15. Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Мележик А.В., Бабкин А.В., Буракова И.В., Курносов Д.А., Ткачев А.Г. Синтез гидро- и аэрогелей на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа, и исследование его адсорбционных свойств. *Перспективные материалы*, 2019, № 10, с. 67 – 79.
- Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Мележик А.В., Бабкин А.В., Буракова И.В., Курносов Д.А., Ткачев А.Г. Синтез гидро- и аэрогелей на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа, и исследование его адсорбционных свойств [Synthesis of hydro and aerogels based on reduced graphene oxide, decorated by iron oxide nanoparticles, and research of their

- adsorption properties]. Perspektivnyye materialy [Advanced Materials], 2019, no. 10, pp. 67 – 79. (In Russ.)
16. Han Z., Tang Z., Shen S., Zhao B., Zheng G., Yang J. Strengthening of graphene aerogels with tunable density and high adsorption capacity towards Pb<sup>2+</sup>. Scientific Reports, 2014, no. 4, art. 5025.
  17. Purnendu S.S. Graphene-based 3D xerogel as adsorbent for removal of heavy metal ions from industrial wastewater. Journal of Renewable Materials, 2017, v. 5, no. 2, pp. 96 – 102.
  18. Wang B., Zhang F., He S., Huang F., Peng Z. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide for removal of heavy metal ions. Asian Journal of Chemistry, 2014, no. 26, pp. 4901 – 4906.
  19. Wang B., Gao B., Zimmerman A.R., Lee X. Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue – Chemical Engineering Research and Design, 2018, v. 133, pp. 235 – 242.
  20. Eltaweil A.S., Elgarhy G.S., El-Subruiti G.M., Omer A.M. Carboxymethyl cellulose/carboxylated graphene oxide composite microbeads for efficient adsorption of cationic methylene blue dye. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, v. 154, pp. 307 – 318.
  21. Mohamad H., Ivanov P., Russell B.C., Regan P.H., Ward N.I. Selective sorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide-modified materials. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018, v. 316, no. 2, pp. 839 – 848.
  22. Tahoon M.A., Siddeeq S.M., Alsaiani N.S., Mnif W., Rebah F.B. Effective heavy metals removal from water using nanomaterials: A review. Processes, 2020, v. 8, no. 6, art. 645.
  23. Manyangadze M., Chikuruwo N.H.M., Narsaiah T.B., Chakra C.S., Radhakumari M., Danha G. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review. South African Journal of Chemical Engineering, 2020, v. 31, pp. 25 – 32.
  24. Neskornaya E.A., Burakov A.E., Babkin A.V., Burakova I.V., Melezhik A.V., Mkrтчян E.S. Development of sorption materials based on iron(III)-chloride-modified graphene oxide for selective removal of organic pollutants from aquatic media. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, v. 28, no. 7, pp. 521 – 525.
  25. Du B., Chai L., Li W., Wang X., Chen X., Zhou J., Sun R. Preparation of functionalized magnetic graphene oxide/lignin composite nanoparticles for adsorption of heavy metal ions and reuse as electromagnetic wave absorbers. Separation and Purification Technology, 2022, v. 297, art. 121509.
  26. Qian H., Wang J., Yan L. Synthesis of lignin-poly(N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2020, v. 5, no. 3, pp. 204 – 210.
  27. Yan Z., Wu T., Fang G., Ran M., Shen K., Liao G. Self-assembly preparation of lignin-graphene oxide composite nanospheres for highly efficient Cr(VI) removal. RSC Advances, 2021, v. 11, no. 8, pp. 4713 – 4722.
  28. Rozova E.Y., Zoolshoev Z.F., Kuryndin I.S., Saprykina N.N., Elyashevich G.K. Sorption and mechanical properties of chitosan/graphene oxide composite systems. Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, v. 92, no. 3, pp. 415 – 422.
  29. Shahzad A., Miran W., Rasool K., Nawaz M., Jang J., Lim S., Lee D.S. Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites. RSC Advances, 2017, v. 7, no. 16, pp. 9764 – 9771.
  30. Van Hoa N., Minh N.C., Cuong H.N., Dat P.A., Nam P.V., Viet P.H.T., Phuong P.T.D., Trung T.S. Highly porous hydroxyapatite/graphene oxide/chitosan beads as an efficient adsorbent for dyes and heavy metal ions removal. Molecules, 2021, v. 26, no. 20, art. 6127.
  31. Mkrтчян E.S., Anan'eva O.A., Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media. Journal of Advanced Materials and Technologies, 2022, v. 7, no. 3, pp. 228 – 237.
  32. Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S. Functionalized exfoliated graphene oxide as supercapacitor electrodes. Soft Nanoscience Letters, 2012, v. 02, no. 04, pp. 59 – 66.
  33. Brannon W.L. The infra-red spectra of complex molecules. Journal of AOAC International, 1977, v. 60, no. 5, pp. 1232 – 1232.
  34. Baker M.J., Hussain S.R., Lovregne L., Untereiner V., Hughes C., Lukaszewski R.A., Thiéfin G., Sockalingum G.D. Developing and understanding biofluid vibrational spectroscopy: A critical review. Chemical Society Reviews, 2016, v. 45, pp. 1803 – 1818.
  35. Kong Y., Wang L., Ge Y., Su H., Li Z. Lignin xanthate resin-bentonite clay composite as a highly effective and low-cost adsorbent for the removal of doxycycline hydrochloride antibiotic and mercury ions in water. Journal of Hazardous Materials, 2019, no. 368, pp. 33 – 41.

*Статья поступила в редакцию — 24.01.2023 г.  
после доработки — 27.03.2023 г.  
принята к публикации — 28.03.2023 г.*



**Бураков Александр Евгеньевич** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), кандидат технических наук, доцент, специалист в области адсорбционных технологий и синтеза углеродных наноматериалов. E-mail: m-alex1983@yandex.ru.

**Мкртчян Элина Сааковна** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), аспирант, специализируется в области адсорбционных технологий и синтеза нанокмозитов. E-mail: elina.mkrтчyan@yandex.ru.

**Буракова Ирина Владимировна** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), кандидат технических наук, доцент, специалист в области адсорбционных технологий и синтеза УНМ. E-mail: iris\_tamb68@mail.ru.

**Ананьева Оксана Альбертовна** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), магистрант специализируется в области адсорбционных технологий. E-mail: oksana.a9993471@gmail.com.

**Дьячкова Татьяна Петровна** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), доктор химических наук, профессор, специалист в области синтеза углеродных наноматериалов. E-mail: mashtatpetr@mail.ru.

**Ткачев Алексей Григорьевич** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбов, ул. Ленинградская, 1), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области синтеза углеродных наноматериалов. E-mail: nanopat@yandex.ru.

---

## **Structure and physico-chemical properties of nanostructured sorption material based on graphene oxide modified with organic polymers**

**A. E. Burakov, E. S. Mkrтчyan, I. V. Burakova, O. A. Ananyeva,  
T. P. Dyachkova, A. G. Tkachev**

A synthesis of a new hybrid nanostructured sorbent based on graphene oxide modified with organic polymers of biological origin, such as chitosan and lignin, were developed. The effect of different mass ratios of the initial components (graphene oxide, lignosulfonate, chitosan) on the final sorbent properties was considered as applied to the liquid-phase sorption of organic dyes and heavy metal ions. Using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffractometry, thermogravimetry, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, the resulting compositions properties were evaluated. Presumably, during the nanocomposites formation, the macromolecules of chitosan and lignosulfonate were located between the layers of graphene oxide. The materials sorption capacity from different batches was studied under static conditions using as example of the lead ions and the organic dye — methylene blue (MB), sorption. It has been established that the sorption capacity for the composition 20:1:1 was the maximum value in the considered samples line — 1849.8 mg/g for MB and 324.6 mg/g for lead ions at a sorption time of 15 min. Thus, the study showed that the synthesized nanostructured composites modified with environmentally friendly and economical additives are suitable for removing various nature pollutants from water.

**Keywords:** graphene oxide, lignin, chitosan, adsorption, sorption capacity, lead, methylene blue.

**Burakov Alexander** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), PhD, assistant professor of the specialist in the field of adsorption technologies and carbon nanomaterials synthesis. E-mail: m-alex1983@yandex.ru.

**Mkrтчyan Elina** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), graduate student, specialist in the field of adsorption technologies and nanocomposites synthesis. E-mail: elina.mkrтчyan@yandex.ru.

**Burakova Irina** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), PhD, assistant professor, specialist in the field of adsorption technologies and carbon nanomaterials synthesis. E-mail: iris\_tamb68@mail.ru.

**Ananyeva Oksana** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), student, specialist in the field of adsorption technologies. E-mail: oksana.a9993471@gmail.com.

**Dyachkova Tatyana** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), Dr.Sci. (Chem), professor of the Department “Equipment and Technologies of Nanoproduct Manufacture”, specialist in the synthesis of carbon nanomaterials. E-mail: mashtatpetr@mail.ru.

**Tkachev Aleksey** — Tambov State Technical University (392000 Tambov, Leningradskaya, 1), Dr Sci (Eng), professor, head of the department “Equipment and Technologies of Nanoproduct Manufacture”, specialist in the synthesis of carbon nanomaterials. E-mail: nanotam@yandex.ru.