

Исследование влияния pH на сорбционные свойства наноструктурированных графенсодержащих композитных материалов, модифицированных полианилином, в процессах извлечения поллютантов различной химической природы

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

Проведена оценка влияния величины pH модельных водных растворов, содержащих в отдельности ионы тяжелых металлов (на примере ионов цинка и свинца), а также молекулы органических красителей метиленового синего (МС) и желтого “солнечный закат” (ЖСЗ). Требуемую величину pH достигали путем приготовления растворов в соответствующих буферных системах. В качестве сорбента использовали наноструктурированный композиционный материал, представленный матрицей из углеродных нанотрубок (УНТ) и оксида графена (в-ОГ), модифицированной полианилином, где в качестве связующего агента использована фенолформальдегидная смола в различные формы указанного материала – ксерогель, криогель, аэрогель, а также их карбонизированные модификации. Установлено, что для всех форм сорбента максимальная адсорбционная емкость по отношению к тяжелым металлам (цинк и свинец) и органическому красителю МС отмечается при pH = 6. При адсорбции анионного красителя ЖСЗ лучшие показатели достигаются при pH = 2.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оксид графена, полианилин, адсорбция, метиленовый синий, желтый “солнечный закат”, свинец, цинк, водородный показатель.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-1-28-36

Введение

Сбросы промышленных предприятий содержат большое количество вредных для окружающей среды и здоровья человека органических и неорганических соединений. Результатом многочисленных выбросов и разливов загрязняющих веществ являются техногенные аварии и катастрофы и, как следствие, новые источники экологических бедствий.

Основные загрязняющие вещества неорганической природы, приносящие угрозу здоровью человека, это тяжелые металлы из ряда Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, Zn. Хотя некоторые неблагоприятные

последствия от воздействия тяжелых металлов на здоровье человека были известны в течение длительного времени, использование их человеком длилось тысячи лет и продолжается по настоящее время [1]. Указанные ионы тяжелых металлов обладают ярко выраженной высокой токсичностью по отношению к здоровью человека [2].

К органическим загрязнителям относят нефть, различные углеводороды, кислоты, альдегиды и кетоны, красители и т. п. [3].

Для удаления органических и неорганических соединений из водных сред эффективно применяют адсорбционные методы с использованием различных поглотителей: ионообменные смолы,

активированные угли различной природы (каменный, древесный, из ископаемого и растительного сырья), углеродные наноматериалы, оксиды железа, и др. [4 – 9].

Краситель желтый “солнечный закат” (ЖСЗ) — это анионный синтетический оранжево-жёлтый пищевой краситель, чаще всего встречается как пищевая добавка E110, с химической формулой $C_{16}H_{10}Na_2O_7S_2N_2$. Водорастворимый краситель используется для придания оранжевой расцветки или в смесях с другими красителями для окрашивания напитков, кондитерских изделий, мороженого и т.п. Дозировка для различных областей применения составляет 0,005 – 0,05 г/кг. Нередко опасный краситель E110 используют для изготовления популярных газированных напитков, в том числе и для детей. Вред красителя выражается в первую очередь в виде стойкой аллергии [10, 11].

Метиленовый синий (МС) — катионный органический основной тиазинный краситель с химической формулой $C_{16}H_{18}C_1N_3S$, применяется для окраски хлопка, шерсти и шёлка в ярко-голубой цвет, однако краска разрушается на свету. Класс опасности 4. Краситель был синтезирован в 1877 году и изначально применялся в медицине и промышленности как пигмент. Но позже выяснилось, что МС обладает широким спектром терапевтических свойств [12, 13].

Рассматриваемые красители имеют сложное строение ароматической структуры, обеспечивающей термическую, физико-химическую и оптическую стабильность красителей, а также устойчивость к биоразложению и фотодеградациии.

При работе с растворами ионов тяжелых металлов необходимо учитывать в какой форме они находятся в водных средах и величину pH, соответствующую началу осаждения гидроксидов металлов. В зависимости от значений pH свинец в водных растворах принимает следующие формы: при $pH < 6$ — ионы Pb^{2+} ; при значениях pH от 7 до 11 — в растворе присутствуют ионы Pb^{2+} , основной гидроксид $Pb(OH)^+$, амфотерные гидроксиды $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$; при $pH > 11$ — основной формой является амфотерный гидроксид $Pb(OH)_3^-$ [14]. Началу выпадения в осадок гидроксида свинца соответствует $pH = 6,4$ (1 М). В зависимости от концентрации раствора pH осаждения находится в диапазоне от 6,4 до 9 [15].

Основной разновидностью цинка (II) при $pH < 6$ является ион Zn^{2+} [16]. При значениях pH от 7 до 11 в растворе присутствуют ионы Zn^{2+} , основные и амфотерные гидроксиды $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$ и $Zn(OH)_3^-$. Водородный показатель pH

начала осаждения гидроксида цинка составляет 5,4 (1 М). В зависимости от концентрации раствора pH осаждения находится в диапазоне от 5,4 до 8 [15, 17]. Концентрации модельных растворов находятся в диапазоне от 20 до 300 мг/л, что значительно ниже концентрации осаждения присутствующих в растворе гидроксидов металлов, поэтому корректными условиями проведения сорбционных исследований для неорганических загрязнителей является интервал pH от 2 до 6.

Влияние pH на адсорбцию органических красителей также велико [18]. Так в работе [10] для удаления органических красителей ЖСЗ и Конго красного (КК) применяли в качестве сорбента углеродные нанотрубки (УНТ), а также их модифицированные полианилином и полипирролом формы. Установлено, что при значениях pH ниже 7 заряд поверхности адсорбентов положительный. Используемые красители ЖСЗ и КК содержат четыре отрицательно заряженных сульфогруппы. Адсорбция этих красителей легко может происходить, когда адсорбенты имеют положительно заряженную поверхность. В связи с этим все сорбционные исследования проводили при $pH = 2,0$ [10].

Полимерные компоненты, входящие в состав композита, также чувствительны к pH среды. Известно, что полианилин во всех степенях окисления проявляет кислотно-основную активность. Принципиальным отличием полианилина (ПАНИ) от других полимеров является способность к неокислительному допированию [19]. Модификация полимеров с использованием доноров или акцепторов электронов приводит к делокализации электронов, в результате чего полимер в допированном состоянии по своим физико-химическим свойствам может отличаться от своих недопированных форм [20].

При исследованиях влияния pH на поведение фенолформальдегидных смол (ФФС) в различных средах [21 – 23], установлено, что щелочная среда ($pH = 7 – 13$) может оказывать негативное влияние на ФФС. Такие исследования стоит проводить в кислых либо нейтральных средах.

Цель настоящей работы — определение влияния кислотности среды на сорбционную способность наноструктурированных композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксида графена (ОГ), модифицированных полианилином. Оценку проводили на примере модельных растворов ионов тяжелых металлов свинца и цинка, а также растворов органических красителей МС и ЖСЗ.

Экспериментальная часть

Получение нанокompозитов

Нанокompозиционные материалы на основе УНТ и восстановленный ОГ (в-ОГ), модифицированные фенолформальдегидной смолой и полианилином, получали с использованием различных методов удаления растворителя. В результате смешения всех исходных компонентов в заданных пропорциях образовывался гидрогель, который обрабатывали в сушильном шкафу, либо в лиофильной сушилке или реакторе высокого давления — автоклаве. Другую партию материалов получали по аналогичной методике, но с введением дополнительной стадии карбонизации. В результате карбонизации в первую очередь меняется структура полимеров, входящих в состав композита, после чего образовавшиеся компоненты уже не оказывают лимитирующего влияния на уровень pH среды. Несмотря на это, условия проведения экспериментов для карбонизированных образцов не изменяли. Методика получения композитов подробно описана в [24].

Методика определения pH

Для определения влияния pH растворов на сорбционные характеристики синтезированных нанокompозитных материалов исследовали извлечение поллютантов органической и неорганической природы из модельных растворов (в частности MC и ЖСЗ, ионов свинца и цинка, соответственно). Все растворы готовили в уксусно-ацетатных буферных системах. Определение влияния водородного показателя на сорбционную способность композитных материалов по отношению к ионам тяжелых металлов проводили в интервале значений pH от 2 до 6. Для этого в деионизированную воду добавляли требуемое количество раствора уксусной кислоты и гидроксида натрия (для pH 4 и pH 6), либо соляной и аминоксусной кислот (для pH 2).

Модельные растворы, содержащие ионы металлов, готовили путем растворения соответствующих навесок кристаллогидратов нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ “х.ч.” или нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ “ч.” аналитического класса в буферном растворе. Концентрация загрязнителей в модельных растворах составляла 100 мг/л. Модельные растворы, содержащие катионный и анионный краситель, готовили аналогично. Начальная концентрация красителя в растворе составила 1500 мг/л.

Сорбцию осуществляли в статических условиях. В растворы ионов тяжелых металлов объемом

50 мл добавляли навеску сорбента массой 0,005 г, в растворы красителей — 0,01 г. Полученные системы встряхивали на программируемом ротаторе в течение 30 мин. После этого растворы фильтровали, используя мелкопористую, плотную фильтровальную бумагу сорта “Синяя лента” с примерным размером пор 2 – 3 мкм, для отделения твердой фазы. Значение адсорбционной емкости A рассчитывали по формуле

$$A = \frac{V(C_{init} - C_{eq})}{m},$$

где V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г; C_{init} — концентрация исходного раствора, мг/л; C_{eq} — равновесная концентрация, мг/л.

Равновесную концентрацию ионов тяжелых металлов в водных растворах определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра ARLQuant ThermoScientific, а равновесную концентрацию красителей — на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ. Для MC длина волны составляла 820 нм (pH = 6), для ЖСЗ — 513 нм (pH = 2).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено влияние величины pH на сорбционную емкость композитов при извлечении ионов свинца и цинка.

Относительно малые показатели поглощения в кислой среде при pH ~ 2 – 4 связаны с высоким содержанием конкурирующих ионов гидроксония [25, 26]. В данном диапазоне преобладающей формой тяжелых металлов являются ионы Pb^{2+} и Zn^{2+} , соответственно. Происходит конкуренция между ними и ионами H^+ на адсорбционных центрах поверхности. В интервале значений pH от 4 до 6 увеличивается сорбционное поглощение ионов металлов с максимумом при pH = 6. В данной области концентрация катионов водорода снижается. Значительное увеличение сорбционной емкости синтезированных композитных материалов наблюдается при pH 6.

По данным, представленным на рис. 1, можно сделать вывод, что сорбционная емкость исходных форм материалов (ксеро-, крио- и аэрогелей) выше по сравнению с материалами после карбонизации при извлечении ионов тяжелых металлов из модельных растворов. Оптимальным условием проведения дальнейших сорбционных исследований извлечения ионов тяжелых металлов является pH = 6.

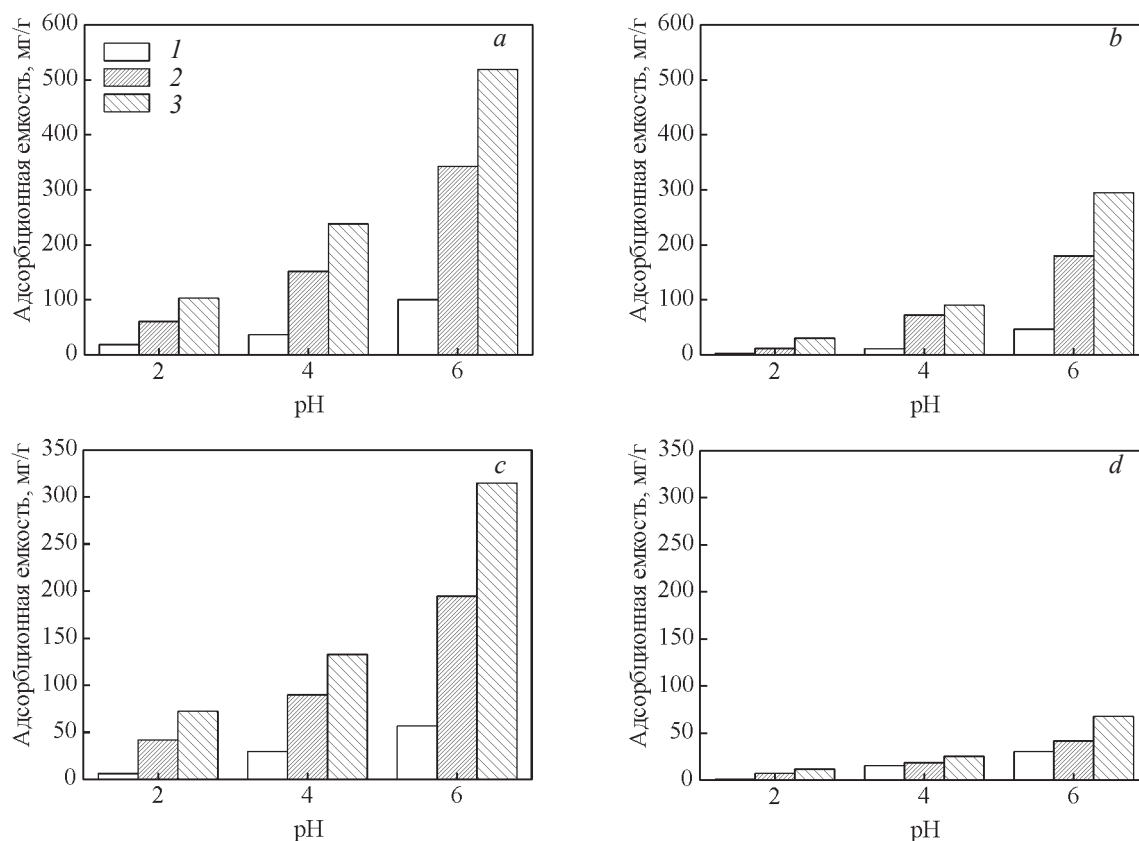


Рис. 1. Влияние pH на сорбционную емкость композитов по свинцу (a, b) и цинку (c, d): a, c — до карбонизации, b, d — после карбонизации. 1 — ксерогель, 2 — аэрогель, 3 — криогель.

Fig. 1. Effect of pH on the sorption capacity of composites for lead ions (a, b) and zinc ions (c, d): a, c — before carbonization; b, d — after carbonization. 1 — xerogel, 2 — aerogel, 3 — cryogel.

Авторы предполагают, что криогельная форма нанокompозита показывает наибольшую эффективность извлечения тяжелых металлов, так как материал имеет развитую пористую структуру, сохранившуюся в процессе лиофилизации исходного гидрогеля, а также значительное количество доступных функциональных групп и активных сорбционных центров. В аэрогельной форме нанокompозита, где в результате обработки в среде сверхкритического флюида — изопропанола — удельная поверхность образца оказалась даже более развитой, но существенно сократилось количество центров химического взаимодействия с ионами тяжелых металлов, что обеспечивало основной вклад в сорбционный процесс. В случае ксерогельной формы основным негативным фактором, повлиявшим на эффективность процесса сорбции целевых поллютантов, является разрушение пористой структуры нанокompозита при высушивании исходного гидрогеля из-за очень высоких

значений возникающего капиллярного давления жидкости, что привело к резкому уменьшению удельной поверхности материала, и, соответственно, количеству доступных функциональных групп и сорбционных центров. В результате карбонизации материалов произошло существенное изменение их структуры, связанное, в первую очередь с переходом полимерных компонентов в иное состояние, и их перераспределением в структуре нанокompозита, что также привело к исчезновению значительной части имевшихся активных функциональных групп, и как следствие, существенному уменьшению эффективности сорбции.

Исследование влияния водородного показателя на сорбционную способность композитных материалов по отношению к красителям проводили при значениях pH от 2 до 6. Полученные зависимости адсорбционной емкости материалов при извлечении МС и ЖСЗ красителей в зависимости от pH представлены на рис. 2.

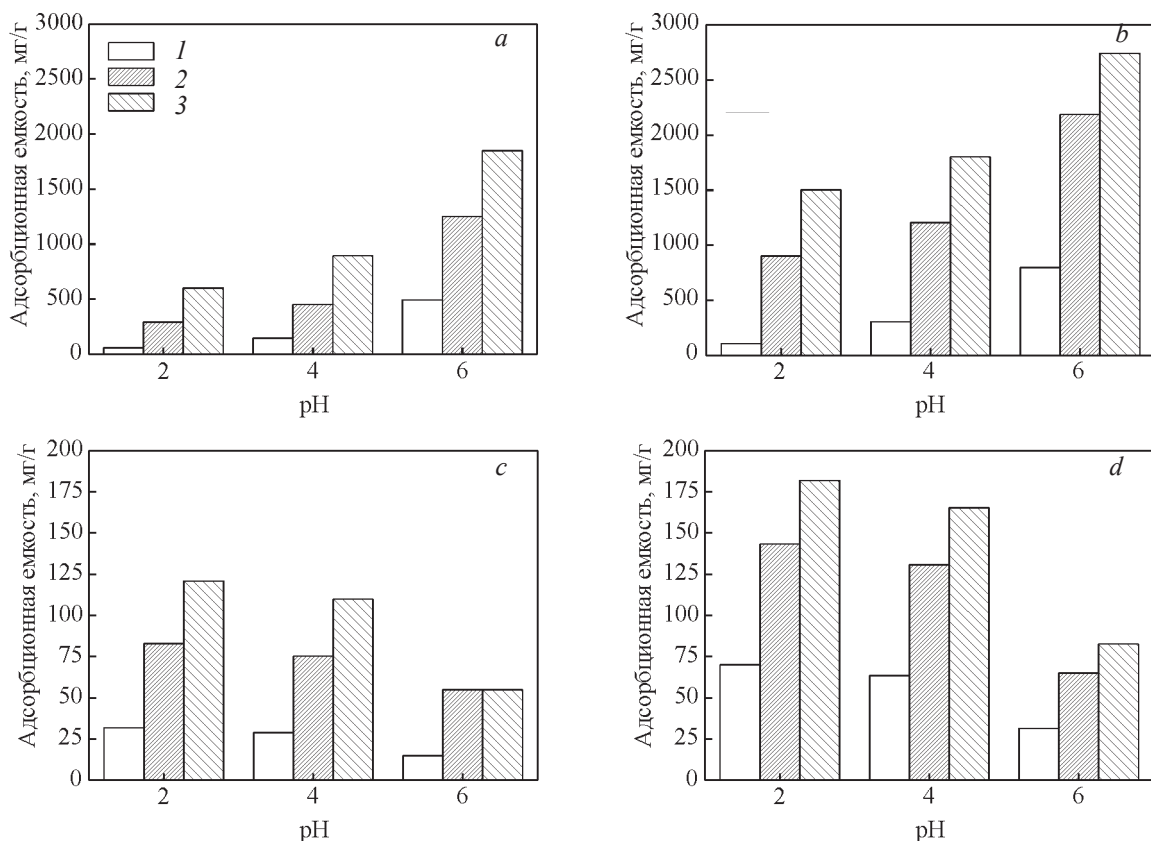


Рис. 2. Влияние pH на сорбционную емкость композитов по МС (a, b) и ЖСЗ красителям (c, d): a, c — до карбонизации, c, d — после карбонизации. 1 — ксерогель, 2 — аэрогель, 3 — криогель.

Fig. 2. Effect of pH on the sorption capacity of the composites for (a, b) MS and (c, d) YS dyes: a, c — before carbonization; c, d — after carbonization. 1 — xerogel, 2 — aerogel, 3 — cryogel.

Как видно из рис. 2, водородный показатель водного раствора является важным фактором, влияющим на процесс адсорбции красителя за счет изменения поверхностного заряда адсорбента и поведения ионизации адсорбента и красителя.

При извлечении катионного красителя МС (рис. 2a, 2b) значения сорбционной емкости увеличиваются при изменении pH от 2 до 6. При возрастании pH усиливается взаимодействие между положительно заряженным красителем и отрицательно заряженной поверхностью композитов. Значения сорбционной емкости карбонизированных материалов выше, чем у материалов до карбонизации. Таким образом, установлено, что при извлечении МС красителя из модельных растворов следует использовать нейтральную среду.

При извлечении анионного красителя ЖСЗ (рис. 2c, 2d) с повышением pH значения сорбционной емкости уменьшаются. При взаимодействии отрицательно заряженного красителя с композит-

ными материалами предпочтительна кислая среда. Степень извлечения ЖСЗ красителя максимальна в кислой среде (pH = 2). Увеличение pH приводит к снижению степени сорбции, что связано с переходом красителя в менее заряженную форму. Водородный показатель pH = 2 является оптимальным для проведения дальнейших исследований адсорбции данного красителя из водных сред.

Авторы считают, что полученные результаты подтверждают предположение о преимущественном физическом характере сорбции красителей на разработанных материалах, то есть основной вклад вносят капиллярные эффекты и удержание молекул красителя за счет сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса в порах развитой структуры нанокompозитов. В этом случае предпочтительными параметрами обладает аэрогельная форма материала, имеющая максимальную удельную поверхность и пористую структуру, наилучшим образом сохранившуюся в результате реализованного про-

Таблица 1
Сравнительная сорбционная емкость углеродных
нанокомпозитов

Table 1

The comparative sorption capacity of carbon nanocomposites

Сорбенты	Сорбционная емкость, мг/г			
	Zn ²⁺	Pb ²⁺	МС	ЖСЗ
ОГ/ПАНИ [25]	297			
Криогель	310	502		
ОГ/полигидрохинон [8]		185		
Графеновый аэрогель [9]			420	
Карбонизированный аэрогель			2750	192
Нанокомпозит полипиррол/УНТ [10]				212

цесса сушки. Процесс карбонизации позволяет еще больше увеличить доступную для данного вида сорбционного взаимодействия поверхность образца, что приводит к повышению эффективности процесса удаления целевых загрязнителей.

Таким образом, проведенные исследования и сравнение с работами других авторов позволяют утверждать, что разработанные материалы на основе ОГ и УНТ, модифицированных полианилином, проявляют высокие сорбционные емкости по отношению к ионам цинка и свинца, а также красителям МС и ЖСЗ. В табл. 1 приведено сравнение предлагаемых материалов с другими нанокомпозитами.

Анализируя табл. 1, можно сделать вывод, что разработанные авторами сорбционные материалы преимущественно показывают значения адсорбционной емкости, превышающие емкость существующих аналогов.

Выводы

Исследовано влияние кислотности среды при извлечении ионов тяжелых металлов и органических синтетических красителей на сорбционную емкость наноструктурированных композиционных материалов на основе УНТ и оксида графена, выступающих в качестве матрицы, модифицированной органическим полимером — полианилином. Были использованы различные формы указанного материала — ксерогель, криогель, аэрогель, а также их карбонизированные модификации.

Установлено, что на показатели сорбционного процесса в значительной степени влияет величина водородного показателя. Для положительно заряженных молекул красителя МС и ионов тяжелых металлов Pb²⁺ и Zn²⁺ для всех форм сорбента предпочтительной является буферная система с pH = 6, представляющая собой нейтральную среду с минимальным влиянием конкурентной сорбции с ионами гидроксония. Для анионного красителя ЖСЗ степень извлечения максимальна в кислой среде (pH = 2).

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

Литература/References

- Jarup L., Lars Järup Hazards of heavy metal contamination. British medical bulletin, 2003, no. 68, pp. 167 – 182.
- Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V., Kucherova A.E., Agarwal S., Tkachev A.G., Gupta V.K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. Ecotoxicology and environmental safety, 2018, v. 148, pp. 702 – 712.
- Stejskal J., Pekárek M., Trchová M., Kolská Z. Adsorption of organic dyes on macroporous melamine sponge incorporating conducting polypyrrole nanotubes. Journal of Applied Polymer Science, 2022, v. 139, no. 20, art. 52156.
- Ali I., Basheer A.A., Mbianda X.Y., Burakov A., Galunin E., Burakova I., Mkrtchyan E., Tkachev A., Grachev V. Graphene based adsorbents for remediation of noxious pollutants from wastewater. Environment international, 2019, v. 127, pp. 160 – 180.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology, 2008, v. 99, iss. 10, pp. 3935 – 3948.
- Samarghandi M.R., Hadi M., Moayed S., Barjasteh A.F. Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. Journal of environmental health science and engineering, 2009, no. 6(4), pp. 285 – 294.
- 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 Nanocomposite PANI/CNTs. Advanced materials and technologies, 2019, no. 4(16), pp. 58 – 65.
- Ali I., Burakov A.E., Melezhib A.V., Babkin A.V., Neskromnaya E.A., Galunin E.V., Tkachev A.G. Uptake of Pb(II) metal ion in water using polyhydroquinone/graphene nanocomposite material: kinetics, thermodynamics and mechanism studies.

- Advanced materials and technologies, 2019, no. 4, pp. 3 – 12.
9. Mkrtchyan E.S., Neskromnaya E.A., Burakova I.V., Ananyeva O.A., Revyakina N.A., Babkin A.V., Kuznetsova T.S., Kurnosov D.A., Burakov A.E. Comparative analysis of the adsorption kinetics of the methylene blue dye on graphene aerogel and activated coconut carbon. *Advanced materials and technologies*, 2020, no. 4, pp. 21 – 28.
 10. Aliabadi R.S., Mahmoodi N.O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. *Journal of cleaner production*, 2018, no. 179, pp. 235 – 245.
 11. Tanaka T. Reproductive and neurobehavioral effects of sunset yellow FCF administered to mice in the diet. *Toxicology and industrial health*, 1996, no. 12(1), pp. 69 – 79.
 12. Mahmoud M.E., Nabil G.M., Khalifa M.A., El-Mallah N.M., Hassouba H.M. Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, v. 7, no. 2, art. 103009.
 13. Wu Z., Huang W., Shan X., Li Z. Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, v. 143, pp. 325 – 333.
 14. Tan X.L., Chang P., Fan Q., Zhou X., Yu S.M., Wu W., Wang X. Sorption of Pb (II) on Na-rectorite: effects of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, no. 1 – 3, pp. 8 – 14.
 15. Якимова Н.М., Кучумова И.Д., Родинков О.В., Булатов А.В., Зеймаль А.Е. Аналитическая химия I. Расчеты в химическом анализе: Учебное пособие. СПб.: изд-во ВВМ, 2022. 53 с. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_48217709_89693124.pdf
 - Yakimova N.M., Kuchumova I.D., Rodinkov O.V., Bulatov A.V., Zeimal A.E. [Analiticheskaya khimiya I. Raschety v khimicheskom analize: Uchebnoye posobiye] [In Russ.] Analytical chemistry I. Calculations in chemical analysis: Tutorial. St. Petersburg: publishing house VVM, 2022, 53 p. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_48217709_89693124.pdf
 16. Fontàs C., Anticó E., Salvadó V. Design of a hollow fiber supported liquid membrane system for Zn speciation in natural waters. *Membranes*, 2018, v. 8, no. 4, art. 88.
 17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 448 с.
 - Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of analytical chemistry], Moscow. Khimiya Publ., 1989, 448 p. (In Russ.).
 18. Chami F., Wilson M.R. Molecular order in a chromonic liquid crystal: A molecular simulation study of the anionic azo dye sunset yellow. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, no. 132(22), pp. 7794 – 7802.
 19. Korovin A.N., Kubar'kov A.V., Milakin K.A., Pyshkina O.A., Sergeev V.G. Synthesis and properties of latex particles with polyaniline shells. *Colloid Journal*, 2016, v. 78(6), pp. 772 – 779.
 20. Власов П.В., Смирнов М.А., Боброва Н.В., Власова Е.Н., Ельяшевич Г.К. Синтез композиционных систем на основе сшитой полиакриловой кислоты и полианилина и изучение их химической структуры методом ИК-спектроскопии. *Известия ВУЗов "Технология легкой промышленности"*, 2012, № 3, с. 11 – 14.
 - Vlasov P.V., Smirnov M.A., Bobrova N.V., Vlasova E.N., Elyashevich G.K. Sintez kompozitsionnykh sistem na osnove sshitoy poliakrilovoy kisloty i polianilina i izucheniye ikh khimicheskoy struktury metodom IK-spektroskopii [Synthesis of composite systems based on cross-linked polyacrylic acid and polyaniline and study of their chemical structure by IR spectroscopy]. *Izvestiya VUZov "Tekhnologiya legkoy promyshlennosti"* [Proceedings of universities "Technology of light industry"], 2012, no. 3, pp. 11 – 14. (In Russ.).
 21. Буракова Е.А., Мележик А.В., Герасимова А.В. Получение устойчивых дисперсий графеновых нанопластинок. *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*, 2018, т. 24, № 4, с. 196 – 204.
 - Burakova E.A., Melezhih A.V., Gerasimova A.V. Polucheniye ustoychivyykh dispersiy grafenovykh nanoplastinok [Preparation of stable dispersions of graphene nanoplates]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbPU. Yestestvennyye i inzhenernyye nauki* [Scientific and technical statements of SPbPU. Natural and engineering sciences], 2018, v. 24, no. 4, pp. 196 – 204. (In Russ.).
 22. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Технологии получения и свойства фенолформальдегидных смол и композиций на их основе. *Научное обозрение. Технические науки*, 2017, № 2, с. 15 – 28.
 - Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Tekhnologii polucheniya i svoystva fenolformal'degidnykh smol i kompozitsiy na ikh osnove [Production technologies and properties of phenol-formaldehyde resins and compositions based on them]. *Nauchnoye obozreniye. Tekhnicheskiye nauki* [Scientific review. Technical sciences], 2017, no. 2, pp. 15 – 28. (In Russ.).
 23. Sun L., Li M., Lin M., Peng B., Guo J. Dispersion properties of a water-soluble phenol-formaldehyde resin. *Journal of dispersion science and technology*, 2009, v. 30, no. 5, pp. 605 – 608.
 24. Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Пасько Т.В., Бураков А.Е., Мележик А.В., Мкртчян Э.С., Бабкин А.В., Нескоромная Е.А., Ткачев А.Г. Технология получения нанокompозитов для сорбционной очистки водных сред. *Перспективные материалы*, 2021, № 9, с. 68 – 78.
 - Kuznetsova T.S., Burakova I.V., Pasko T.V., Burakov A.E., Melezhih A.V., Mkrtchyan E.S., Babkin A.V., Neskromnaya E.A., Tkachev A.G.

- Tekhnologiya polucheniya nanokompozitov dlya sorbtionnoy ochkistki vodnykh sred [Technology for obtaining nanocomposites for sorption purification of aqueous media]. Perspektivnyye materialy [Advanced materials], 2021, no. 9, pp. 68 – 78. (In Russ.).
25. Ramezanzadeh M., Asghari M., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G. Fabrication of an efficient system for Zn ions removal from industrial wastewater based on graphene oxide nanosheets decorated with highly crystalline polyaniline nanofibers (GO-PANI): Experimental and ab initio quantum mechanics approaches. Chemical engineering journal, 2018, v. 337, pp. 385 – 397.
26. Xu D., Tan, X., Chen, C., Wang, X. Removal of Pb (II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. Journal of hazardous materials, 2008, v. 154, no. 1 – 3, pp. 407 – 416.

*Статья поступила в редакцию — 28.03.2022 г.
после доработки — 12.04.2022 г.
принята к публикации — 13.04.2022 г.*

Кузнецова Татьяна Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), инженер, специалист в области адсорбционных технологий. E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru.

Пасько Татьяна Владимировна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), кандидат технических наук, доцент, специалист в области адсорбционных технологий и синтеза УНМ. E-mail: tpasko@yandex.ru.

Бураков Александр Евгеньевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), кандидат технических наук, доцент, специалист в области адсорбционных технологий и синтеза УНМ. E-mail: m-alex1983@yandex.ru.

Буракова Ирина Владимировна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “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.

Мкртчян Элина Сааковна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), аспирант, специализируется в области адсорбционных технологий и синтеза УНМ. E-mail: elina.mkrтчyap@yandex.ru.

Ананьева Оксана Альбертовна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), студент, специализируется в области адсорбционных технологий. E-mail: oksana.a9993471@gmail.com.

Ткачев Алексей Григорьевич — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Ленинградская, 1), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области синтеза углеродных наноматериалов. E-mail: nanotam@yandex.ru.

Investigation of pH effect on adsorption properties of the nanostructured graphene-containing composite materials, modified by polyaniline, in the adsorption of various chemical nature pollutants

**T. S. Kuznetsova, T. V. Pasko, A. E. Burakov, I. V. Burakova,
E. S. Mkrtychyan, O. A. Ananyeva, A. G. Tkachev**

Liquid-phase sorption is a multi-stage process, the success of which depends on many factors. One of the key parameters that determines the extraction efficiency is the liquid medium pH value. In this study, the effect of the pH value of model aqueous solutions containing separately heavy metal ions (using zinc and lead ions as an example), as well as organic dyes methylene blue (MB) and sunset yellow (SY), was evaluated. The required pH value was achieved by preparing the solutions in appropriate buffer systems. As a sorbent, a nanostructured composite material was used, represented by a matrix of carbon nanotubes and graphene oxide modified with polyaniline, where phenol-formaldehyde resin acted as a binding agent. Various forms of this material were considered — xerogel, cryogel, aerogel, as well as their carbonized modifications. As a result of experimental studies, it was found that for all used heavy metal ions (zinc and lead) and MB for all sorbents forms, the maximum adsorption capacity was noted at pH = 6. At the anionic dye SY adsorption, the best result was achieved at pH = 2.

Keywords: carbon nanotubes, graphene oxide, polyaniline, adsorption, methylene blue, sunset yellow, lead, zinc, pH value.

Kuznetsova Tat'yana — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Leningradskaya, 1), engineer of the specialist in the field of adsorption technologies. E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru.

Pasko Tatyana — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Leningradskaya, 1), PhD (Eng), Assistant Professor, specialist in the field of adsorption technologies and carbon nanomaterials synthesis. E-mail: tpasko@yandex.ru.

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

Burakova Irina — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Leningradskaya, 1), PhD (Eng), Assistant Professor, specialist in the field of adsorption technologies and carbon nanomaterials synthesis. E-mail: iris_tamb68@mail.ru.

Mkrtychyan Elina — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Leningradskaya, 1), graduate student, specialist in adsorption technologies and carbon nanomaterials synthesis. E-mail: elina.mkrtychyan@yandex.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.

Tkachev Aleksey — Tambov State Technical University (392000, Tambov, Leningradskaya, 1), Doctor of Sciences (Eng), Professor, Head of the Department, specialist in the synthesis of carbon nanomaterials. E-mail: nanotam@yandex.ru.