

ДИСПЕРСИЯ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ РЬ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**А. Е. Кучерова, А. В. Герасимова, А. Е. Бураков,
И. В. Романцова, А. В. Мележик**

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;
iris_tamb68@mail.ru*

Ключевые слова: ионы свинца; кинетическая адсорбция; нанокompозит; оксид графена.

Аннотация: Исследована жидкофазная адсорбция ионов свинца Pb(II) из водных растворов нанокompозитом на основе графеновых нанопластинок, модифицированных фенолформальдегидной смолой. Определены кинетические параметры процесса извлечения ионов Pb(II). Максимальная сорбционная емкость составила 460 мг/г.

Введение

Графен представляет собой пленку атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Данный материал может эффективно использоваться для адсорбции газов и паров, вредных примесей органических веществ (красителей, нефти, нефтепродуктов и др.), а также ионообменной сорбции из водных растворов [1].

Для эффективного применения графена в процессах адсорбции ионов тяжелых металлов его необходимо функционализировать группами, способными к хемосорбции или ионному обмену. Наиболее известный способ функционализации графена – введение окисных групп. Например, продукт глубокого окисления графена – оксид графена (ОГ) представляет собой одиночный графеновый лист, по обе стороны которого находятся кислородсодержащие группы (эпоксидные, гидроксильные, карбоксильные), насыщающие свободные связи углеродных атомов, составляющих структуру графена. Оксид графена, в отличие от графена, способен образовывать устойчивые дисперсии в воде и полярных органических растворителях, поскольку содержит на поверхности полярные группы [2].

Химическое восстановление ОГ дает графеновые вещества, промежуточные между ОГ и графеном. Оксид графена и его частично восстановленные формы обладают свойствами ионообменной адсорбции. Показано, что ОГ способен эффективно извлекать Cu(II) [3], Pb(II) [4], Co(II) и др. [5 – 7]. Отметим, что ОГ является бифункциональным ионообменником, он способен сорбировать и катионы, и анионы [8].

В результате антропогенной деятельности в природные воды ежегодно попадает 500...600 тыс. т свинца [9]. Свинец может вызывать у населения хроническое отравление, проявляющееся в микроцитарной анемии, неврологических расстройствах – свинцовой энцефалопатии. Для человека токсичными считаются суточные дозы свинца свыше 0,35 мг [10].

Таким образом, цель исследования – разработка эффективных адсорбентов на основе графена для извлечения соединений тяжелых металлов и изучение их адсорбционных свойств.

Материалы и методы

Исходные вещества: графит природный марки ГСМ-2 (< 0,5 % минеральных примесей); персульфат аммония марки «ч.д.а»; резольная водорастворимая фенолформальдегидная смола (ФФС) марки «Фенотам GR-326» (Тамбов, Россия).

Синтез графенового материала. Расширенное соединение графита (РСГ) синтезировалось согласно методике, предложенной в [11]. Графит интеркалировали раствором персульфата аммония в серной кислоте, затем выдерживали 3 ч при 40 °С для расширения, после чего проводили гидролиз и промывали водой до удаления кислоты. Добавление поверхностно-активных веществ способствовало образованию более тонких графеновых нанопластинок (ГНП), имеющих на своей поверхности 9...13 % масс. кислородсодержащих групп, что делает их подобными продуктам частичного восстановления оксида графита.

В работе [12] определено, что при использовании ФФС в качестве диспергатора процесс ультразвуковой эксфолиации РСГ протекает более эффективно, достигаемые концентрации ГНП в водной дисперсии значительно выше, чем в случае применения обычных поверхностно-активных веществ.

Таким образом, для синтеза ГНП, функционализированных ФФС, в стакан емкостью 2 л помещали водную пасту РСГ, полученную из 5 г исходного графита, добавляли раствор ФФС и воду до общей массы 1500 г. Количество ФФС брали из расчета 0,5 масс. ч. сухого остатка ФСС на 1 масс. ч. графена, поскольку ранее данное соотношение было найдено как оптимальное для ультразвуковой эксфолиации РСГ [12]. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 6 ч при непрерывном перемешивании механической мешалкой. Скорость потока охлаждающей воды регулировали так, чтобы поддерживать температуру в процессе ультразвуковой обработки около 40...45 °С. В результате получили коллоидную дисперсию, в которой массовое содержание ГНП (в расчете на графеновый углерод без окисных групп) равнялось 3,333 г/л, ФФС (в расчете на сухой остаток) – 1,667 г/л. При этом олигомерные молекулы ФФС химически связаны с поверхностью ГНП, тем самым увеличивалось число групп, способных к координации и ионному обмену с ионами металлов.

Методика проведения эксперимента. Для изучения кинетических характеристик процесса адсорбции готовили модельные растворы нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$) с концентрацией 200...1040 мг/л. Эксперименты проводили в статических условиях при температуре (20 ± 2) °С. В пробирки (50 мл), содержащие 0,01 г сорбента, вносили 15 мл модельного раствора, содержимое колбы встряхивали при 100 об/мин в ротаторах Bio RS-24 (Biosan, Рига, Латвия) в течение 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240 мин. По окончании процесса сорбции растворы центрифугировали (Centrifuge 5810 R (Эппендорф, Гамбург, Германия)) при скорости 10 000 об/мин в течение 10 минут. Равновесные концентрации Pb(II) после процесса адсорбции определяли методом количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915МД (ООО «Атомприбор», Санкт-Петербург, Россия).

Адсорбционную способность функционализованного графена по извлечению ионов Pb(II) рассчитывали по формуле

$$Q_e^{(exp)} = \frac{(C_i - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где $Q_e^{(exp)}$ – количество адсорбируемого вещества на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, полученного в ходе эксперимента, мг/г; C_i , C_e – концентрации в растворе Pb(II) соответственно исходная и равновесная, мг/л; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена зависимость количества адсорбируемых ионов свинца $Q_e^{(exp)}$ от времени t при начальных концентрациях Pb(II) 200, 500 и 1040 мг/л.

Анализ графиков показывает, что в начальный момент времени адсорбция ионов Pb(II) протекает весьма интенсивно, затем незначительно замедляется и к 30 мин достигает постоянного значения (равновесное время контакта): 103, 299 и 457 мг/г (200, 500 и 1040 мг/л).

Сравнивая полученные значения адсорбционной емкости для функционализованного графена с данными по извлечению ионов свинца, приведенными другими исследователями (активированный уголь – 12...21 мг/г, бентонит – 23...32 мг/г, углеродные нанотрубки – 2...11 мг/г, функционализированный графен – 406 мг/г), отметим, что полученная дисперсия функционализованного ФФС графена проявляет высокую адсорбционную способность, при этом время процесса извлечения сокращается в несколько раз [10, 13 – 16].

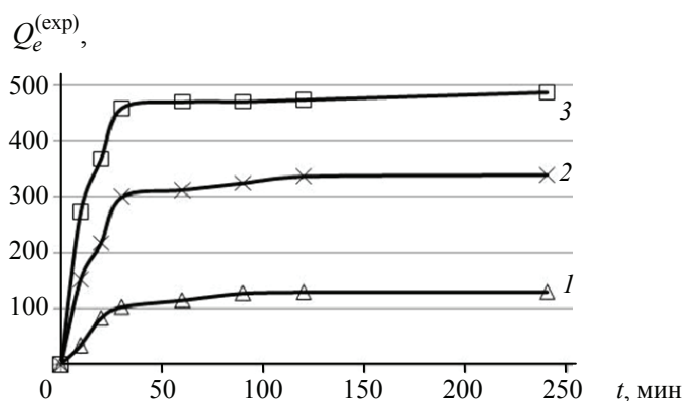


Рис. 1. Влияние времени контакта функционализованного графена на адсорбцию ионов свинца из водных растворов при различных начальных концентрациях Pb(II), мг/л: 1 – 200; 2 – 500; 3 – 1040

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ ГЗ № 16.711.2014/К.

Список литературы

1. Lü, M. J. Applications of Graphene-Based Materials in Environmental Protection and Detection / M. J. Lü [et al.] // Chinese Sci. Bulletin X.B. – 2013. – Vol. 58, No. 22. – P. 2698 – 2710.
2. Loh, K. P. Graphene Oxide as a Chemically Tunable Platform for Optical Applications / K. P. Loh [et al.] // Nat. Chem. – 2010. – Vol. 2, No. 12. – P. 1015 – 1024.
3. Wu, W. Q. Highly Efficient Removal of Cu(II) From Aqueous Solution by Using Graphene Oxide / W. Q. Wu [et al.] // Water Air Soil Poll. – 2013. – Vol. 224, No. 1. – P. 1372 – 1380.
4. Huang, Z. H. Adsorption of Lead (II) Ions From Aqueous Solution on Low-Temperature Exfoliated Graphene Nanosheets / Z. H. Huang [et al.] // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 7558 – 7562.

5. Zhao, G. Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets as Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management / G. Zhao [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45, No. 24. – P. 10454–10462.
6. Sitko, R. Adsorption of Divalent Metal Ions from Aqueous Solutions Using Graphene Oxide / R. Sitko [et al.] // *Dalton Trans.* – 2013 – Vol. 45. – P. 5682 – 5689.
7. Romanchuk A. Yu. Graphene Oxide for Effective Radionuclide Removal / A. Yu. Romanchuk [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 2321 – 2327.
8. Hao, L. Song SiO₂/Graphene Composite for Highly Selective Adsorption of Pb(II) Ion / L. Hao [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 369, No. 1. – P. 381 – 387.
9. Exposure to Lead: A Major Public Health Concern [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.who.int/ipcs/features/lead.pdf> (дата обращения: 24.06.2016).
10. Lars, Järup. Hazards of Heavy Metal Contamination / Järup Lars // *British Medical Bulletin.* – 2003. – Vol. 68. – P. 167 – 182.
11. Melezhyk, A. V. Synthesis of Graphene Nanoplatelets from Peroxosulfate Graphite Intercalation Compounds / A. V. Melezhyk, A. G. Tkachev // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* – 2014. – Vol. 5, No. 2. – P. 294 – 306.
12. Melezhyk, A. V. Synthesis of Graphene Nanoplatelets from Peroxosulfate Graphite Intercalation Compounds / A. V. Melezhyk, A. G. Tkachev // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* – 2014. – No. 5 (2). – P. 294 – 306.
13. Rao, M. M. Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from Phaseolus Aureus Hulls / M. M. Rao [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 166, No. 2. – P. 1006 – 1013.
14. Wang, S. Characterization of GMZ Bentonite and its Application in the Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solutions / S. Wang [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43, No. 2. – P. 164 – 171.
15. Xu, D. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution by Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes / D. Xu [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 154, No. 1. – P. 407 – 416.
16. Deng, X. The Adsorption Properties of Pb (II) and Cd (II) on Functionalized Graphene Prepared by Electrolysis Method / X. Deng [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 183. – P. 923 – 930.

Dispersion of Graphene Nanostructures for Effective Sorption of Pb(II) Ions from Water Solutions

**A. E. Kucherova, A. V. Gerasimova, A. E. Burakov,
I. V. Romantsova, A. V. Melezhyk**

*Department “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”,
TSTU, Tambov, Russia; Anastasaia.90k@mail.ru*

Keywords: adsorption kinetic; lead ions Pb(II); nanocomposites; oxidized graphene.

Abstract: The liquid-phase adsorption of lead ions (Pb(II)) from aqueous solutions using a nanocomposite based on graphene nanoplatelets modified with a phenol-formaldehyde resin was studied. Kinetic parameters of the Pb(II) extraction process were determined. The study of the kinetics of adsorption of lead ions carried out

with the use of traditional theoretical models revealed that the process was adequately described by the model of pseudo-second order, which was significantly supported by $R_2 \approx 0.999$ value of the correlation coefficient. Adsorption equilibrium was achieved in the system for 30 minutes. The maximum sorption capacity was found to be 460 mg/g. According to the results, one can conclude that the phenolic and hydroxyl oxygenated functional groups located on the graphene surface play a major role in the removal of ions Pb(II).

References

1. Lü M.J., Li J., Yang X.Y., Zhang C.A., Yang J., Hu H., Wang X.B. Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection, *Chinese Sci. Bulletin X.B.*, 2013, vol. 58, no. 22, pp. 2698-2710.
2. Loh K. P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nat. Chem.*, 2010, vol. 2, no. 12, pp. 1015-1024.
3. Wu W.Q., Yang Y., Zhou H.H., Ye T.T., Huang Y.Z., Liu R., Kuang F.Y. Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using graphene oxide, *Water Air Soil Poll.*, 2013, vol. 224, no. 1, pp. 1372-1380.
4. Huang Z.H., Zheng X., Lv W., Wang M., Yang Q.H., Kang F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets, *Langmuir*, 2011, vol. 27, pp. 7558-7562.
5. Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, no. 24, pp. 10454-10462.
6. Sitko R., Turek E., Zawisza B., Malicka E., Talik E., Heimann J., Gagor A., Feist B., Wrzalik R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalton Trans.*, 2013, vol. 45, pp. 5682-5689.
7. Romanchuk A.Yu., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kosynkin D.V., Tour J.M. Graphene oxide for effective radionuclide removal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, pp. 2321-2327.
8. Hao L., Song H., Zhang L., Wan X., Tang Y., Lv Y. SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb(II) ion, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, vol. 369, no. 1, pp. 381-387.
9. <http://www.who.int/ipcs/features/lead.pdf> (accessed 24 June 2016).
10. Lars Järup. Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, 2003, vol. 68, pp. 167-182.
11. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. [Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds], *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 2, pp. 294-306.
12. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of Graphene Nanoplatelets from Peroxosulfate Graphite Intercalation Compounds, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, no. 5 (2), pp. 294-306.
13. Rao M. M., Ramana D. K., Sessaiah K., Wang M. C., Chien S. W. C. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls, *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 166, no. 2, pp. 1006-1013.
14. Wang S., Dong Y., He M., Chen L., Yu X. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 2009, vol. 43, no. 2, pp. 164-171.
15. Xu D., Tan X., Chen C., Wang X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes, *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 54, no. 1, pp. 407-416.
16. Deng X., Lu L., Li H., Luo F. The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method, *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 183, pp. 923-930.

Kinetik der Adsorption von Pb(II) aus den Wasserlösungen vom Nanokompositensorbens auf der Grundlage des Graphenes

Zusammenfassung: Es ist die Flüssigphaseadsorption der Bleiionen Pb (II) aus den Wasserlösungen vom Nanokomposit auf der Grundlage der vom Phenolformaldehydhalz modifizierten Graphennanoplaten untersucht. Es sind die kinetischen Parameter des Prozesses der Extraktion der Ionen von Pb(II) bestimmt. Die maximale Sorptionskapazität war 460 mg/g.

Cinétique d'adsorption Pb(II) à partir des solutions aqueuses par des adsorbants nanocomposites à la base du graphène

Résumé: Est étudiée l'adsorption de phase liquide des ions de plomb Pb(II) à partir de solutions aqueuses de nanocomposite à la base des plaques du graphène modifiées par la résine de phénol. Sont définis les paramètres cinétiques du processus d'extraction des ions de Pb(II). Capacité d'adsorption maximale s'élève à 460 mg/g.

Авторы: *Кучерова Анастасия Евгеньевна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Герасимова Алёна Владимировна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Бураков Александр Евгеньевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Романцова Ирина Владимировна* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Мележик Александр Васильевич* – старший научный сотрудник кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Литовка Юрий Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
