

УДК 541.138

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН–ФЕРИЦІАНІД ТА ВИВЧЕННЯ ЙОГО АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

**Б. Остапович, М. Дмитраш**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Методом окиснювальної поліконденсації аніліну під дією перокси-дисульфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в кислому середовищі (анілін +  $\text{HCl}$ ) синтезовано зразки поліаніліну а також його композита з іоном фериціаніду, який одержували за наявності у вихідній реакційній суміші доданків  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Згідно з даними ІЧ-спектроскопії, будова композита відповідає структурі емеральдинової солі поліаніліну, наявність смуги поглинання при  $1\,140\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням групи атомів  $-\text{N}=\text{Q}-\text{N}^+-\text{B}-$ , що характерно для поляронного стану фрагментів поліанілінового ланцюга. Пік при  $1\,450\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням  $-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-$  груп поліаніліну, а смуга поглинання з піком при  $1\,600\text{ см}^{-1}$  належить до деформаційних коливань груп  $\text{N}-\text{H}$ . Синтезований композит містить як неорганічний комплекс, так й органічний компонент.

Проведено дослідження адсорбції  $\text{CuSO}_4$  із водних розчинів на поверхні композита поліанілін-фериціанід при  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ . Для вимірювання адсорбції застосовували метод визначення оптичної густини розчину над адсорбентом. Показано, що композит поліаніліну  $\{\text{ПАН} + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  є кращим адсорбентом для іона важкого металу  $\text{Cu}^{2+}$ , ніж сам поліанілін, величина адсорбції  $\text{CuSO}_4$  на композиті поліанілін-фериціанід становить  $0,007$  моль/грам адсорбента.

*Ключові слова:* поліанілін, композит, адсорбція  $\text{Cu}^{2+}$ .

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.387>

### 1. Вступ

Із розвитком технічного прогресу на порядку денному постає питання про проведення моніторингу навколишнього середовища, щоб забезпечити чистоту довкілля і сприятливі умови для життя людини. Промислова діяльність людини часто призводить до нагромадження у навколишньому середовищі важких металів, таких як ртуть, хром, свинець, мідь, барій та кадмій [1–4], навіть їхні слідові кількості є небезпечні для біологічних видів життя і їх важко видалити з водного розчину за низької концентрації (1–20 мг/л). Процедури вилучення іонів металів часто передбачають високу вартість для їхньої реалізації, з цієї причини потрібні нові ефективні низьковитратні технології [5]. Методи, розроблені у світі для дезактивації важких металів і токсичних барвників з водних розчинів, ґрунтуються на хімічному осадженні, екстракції розчинником, іонообміні, зворотному осмосі й адсорбції [6–9].

Серед цих методів адсорбція – один із найбільш широко використовуваних завдяки його легкості у застосуванні, низькій вартості, простоті дизайну, нечутливості до токсичних речовин, наявності готових адсорбентів й, особливо, через його високу ефективність [10]. Останніми роками ефективними матеріалами для видалення важких металів є такі речовини, як активоване вугілля, цеоліти, біоматеріали, оксиди металів, які використовують для видалення важких металів завдяки таким властивостям, як магнітний характер, велика площа поверхні і велика кількість активних локацій для адсорбції [11]. У цій праці як модель ми вибрали іон міді  $\text{Cu}^{2+}$  для проведення адсорбційних експериментів,  $\text{Cu}(\text{II})$  має сильну хелатну тенденцію до біомолекул й утворює стійкі комплекси. Гранично допустима концентрація  $\text{Cu}(\text{II})$  у питній воді відповідно до звітів американського екологічного агентства з охорони природи становить 1,3 мг/л [5], часто існує потреба очистки стічних вод підприємств від іонів міді [12].

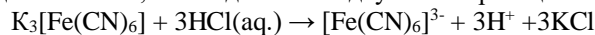
Праця розглядає синтез поліаніліну та його композита з іоном фериціаніду через окиснювальну полімеризацію методом *in situ* і застосування композита для адсорбції  $\text{Cu}(\text{II})$  з водного розчину. Синтезований композит містить як фериціанідний комплекс, так й органічний компонент.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Методом окиснювальної поліконденсації під дією пероксидисульфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ми синтезували зразки поліаніліну та його композита з іоном фериціаніду  $\{\text{ПАН} + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ , а також вивчено застосування композита для адсорбції  $\text{Cu}(\text{II})$  з водного розчину.

Синтез поліаніліну проводили згідно з методикою, поданою у роботі [13].

Перед синтезом композита калію гексаціанаферат (III) обробляли розбавленим розчином хлоридної кислоти, внаслідок чого відбувається реакція згідно з рівнянням:



Для синтезу композита до реакційної суміші (АН + HCl) перед прикапуванням розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  додавали 10 мл продуктів поданої реакції, основним компонентом якої є  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Будову одержаного композита вивчали методом ІЧ-спектроскопії, застосовуючи пресування таблетки одержаного очищеного композита з бромистим калієм.

Для вивчення адсорбційних властивостей поліаніліну з іонами металів одержано дисперсний порошок полімеру [13]. Дослідження проводили на прикладі іона  $\text{Cu}^{2+}$ , водний розчин солей якого ( $\text{CuSO}_4$ ) має яскраво виражене блакитне забарвлення. Для вимірювання рівноважної адсорбції застосовували метод визначення оптичної густини розчину над адсорбентом. Поглинання світла розчинами  $\text{Cu}(\text{II})$  вимірювали шляхом застосування спектрофотометра "Specord-M40".

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз спектроскопічних даних, поданих на рис. 1, свідчить, що будова композита  $\{\text{ПАН} + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  відповідає структурі емеральдинової солі поліаніліну, оскільки у спектрі проявляються характерні смуги поглинання аміногруп при  $3\ 500\text{--}3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ , пік поглинання при  $2\ 970\ \text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням C–H груп, наявність смуги поглинання при  $1\ 140\ \text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням групи атомів  $-\text{N}=\text{Q}-\text{N}^+-\text{B}-$ , що характерно для поляронного стану фрагментів поліанілінового ланцюга [14].

Смуга поглинання груп  $\text{C}\equiv\text{N}$  лежить у ділянці  $2\,090\text{--}2\,200\text{ см}^{-1}$  [15]. Пік при  $1\,450\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням  $\text{--N=Q=N--}$  груп поліаніліну, а смуга поглинання з піком при  $1\,600\text{ см}^{-1}$  належить до деформаційних коливань груп  $\text{N--H}$ .

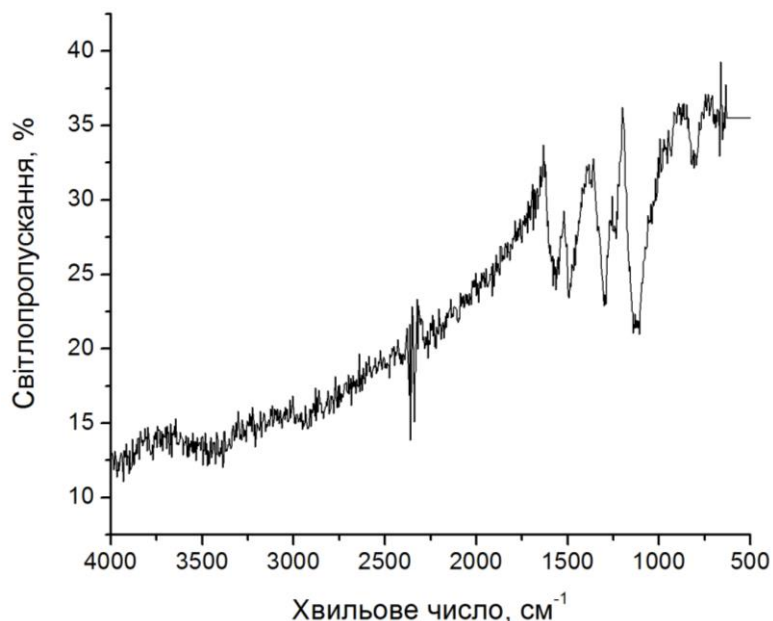
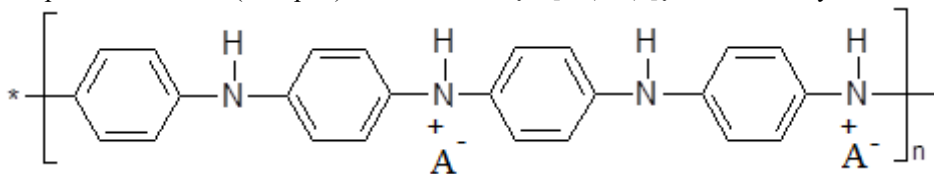


Рис. 1. ІЧ-спектр синтезованого композиту {ПАн +  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }  
Fig. 1. IR spectrum of the synthesized composite {ПАн +  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }

Наявність у структурі полімерного ланцюга системи поліспряження, компонентом якого є атоми азоту з  $2s$  електронною парою, зумовлює можливість комплексоутворення поліаніліну з іонами металів, які мають вакантні місця для електронів на  $3d$  енергетичному рівні.

Емеральдинова сіль (полярон). Аніоном  $A^-$  є  $\{\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^-$  або може бути  $\text{Cl}^-$



Забарвлення солей, які містять іони  $\text{Cu}^{2+}$  у водних розчинах, свідчить про поглинання ними світла у видимому діапазоні спектра. Для визначення довжини хвилі, за якої відбувається максимальне поглинання світла розчином  $\text{CuSO}_4$ , зняли на УФ-спектрофотометрі спектри у видимій області ( $500\text{--}900\text{ нм}$ ) розчинів  $\text{CuSO}_4$  з концентраціями в інтервалі  $0,00625\text{--}0,2\text{ М}$ , з яких визначили, що максимум поглинання світла гідратованим  $\text{Cu}^{2+}$  іоном припадає на довжину хвилі  $810\text{ нм}$  (рис. 2). Усі наступні вимірювання оптичної густини досліджуваних розчинів проводили за довжини хвилі  $810\text{ нм}$ .

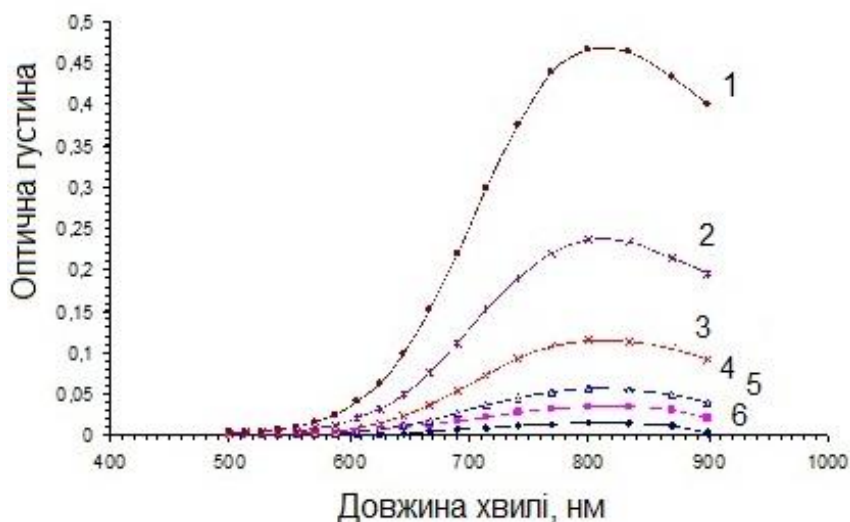


Рис. 2. УФ-спектри поглинання розчину  $\text{CuSO}_4$ . Концентрація розчину  $\text{CuSO}_4$  моль/л: 1–0,2; 2–0,1; 3–0,05; 4–0,025; 5–0,0125; 6– 0,00625.

Fig. 2. UV absorption spectra of a solution of  $\text{CuSO}_4$ . Concentration of solution  $\text{CuSO}_4$  mol/l: 1–0.2 ; 2–0.1; 3–0.05; 4–0.025; 5–0.0125; 6– 0.00625.

Для проведення адсорбційних експериментів готували розчин  $\text{CuSO}_4$  концентрацією 0,1 моль/л і поміщали його в закриті мірні колбочки, у яких були окремі наважки по 0,125 г поліаніліну або композита  $\{\text{ПАН} + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ . Після інтенсивного перемішування протягом 1 год суміш залишали на 24 год для досягнення рівноважного стану.

Наступним кроком було вимірювання оптичної густини вихідного розчину 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  і порівняння його з оптичною густиною відфільтрованого розчину після адсорбції на синтезованому (рис. 3) поліаніліні або на композиті (рис. 4). Оптичну густина зразків розчину  $\text{CuSO}_4$  до і після адсорбції вимірювали через однакові проміжки часу з моменту приготування, числові значення оптичної густини пов'язано з концентрацією розчину законом Ламберта–Бугера–Бера (рис. 5).

Таблиця 1

Результати адсорбції  $\text{Cu}(\text{II})$  на зразках поліаніліну та композита.

Table 1

Results of adsorption determination of  $\text{Cu}(\text{II})$

Склад зразка	Маса адсорбента, г	Об'єм розчину $\text{CuSO}_4$ , мл	Оптична густина розчину $\text{CuSO}_4$ до адсорбції	Оптична густина розчину $\text{CuSO}_4$ після адсорбції	Адсорбція з розчину $\text{CuSO}_4$ , моль/г
Поліанілін	0,125	50	0,1699	0,1650	0,002
Композит (поліанілін + $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )	0,125	50	0,1629	0,1460	0,007

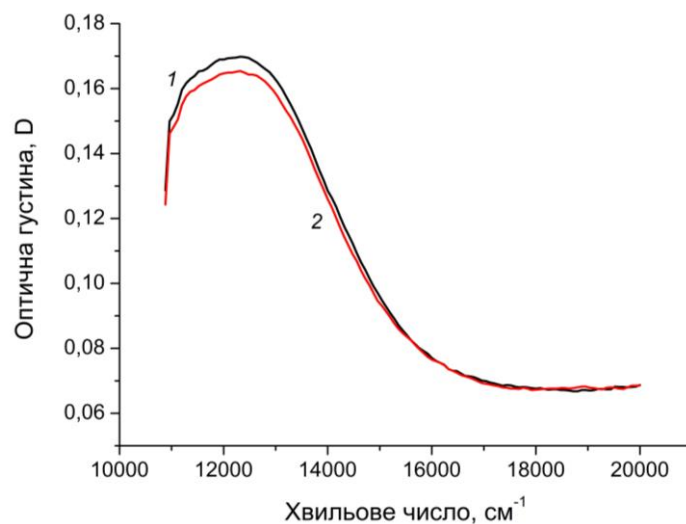


Рис 3. Зміна оптичної густини розчину 0,1 М  $\text{CuSO}_4$  (крива 1) внаслідок адсорбції на порошок поліаніліну (крива 2). Наважка ПАН = 0,125 г. Об'єм розчину 50 мл.

Товщина кювети 2 мм.  $T=20^\circ\text{C}$

Fig. 3. Change in optical density of 0.1 M  $\text{CuSO}_4$  solution (curve 1) due to adsorption to polyaniline powder (curve 2). Massa PAN = 0.125 g. The volume of the solution is 50 ml.

The thickness of the cuvette is 2 mm.  $T = 20^\circ\text{C}$

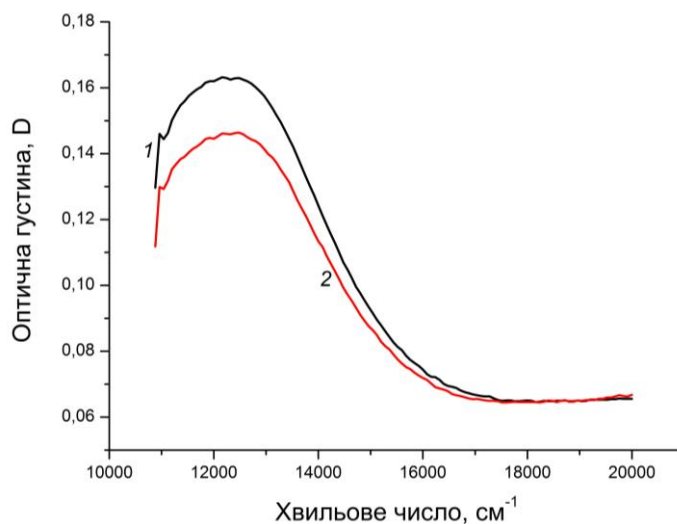


Рис 4. Зміна оптичної густини розчину  $\text{CuSO}_4$  внаслідок адсорбції на порошок композита {ПАН +  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }: 1 – до адсорбції; 2 – після адсорбції. Наважка композита = 0,125 г. Об'єм 0,1 М розчину  $\text{CuSO}_4$  50 мл. Товщина кювети 2 мм.  $T=20^\circ\text{C}$

Fig. 4. Change of optical density of solution of  $\text{CuSO}_4$  as a result of adsorption to composite powder {PAN +  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }: 1 – before adsorption; 2 – after adsorption. Composite weight gain = 0.125 g.

Volume of 0.1 M solution of  $\text{CuSO}_4$  50 ml. The thickness of the cuvette is 2 mm.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

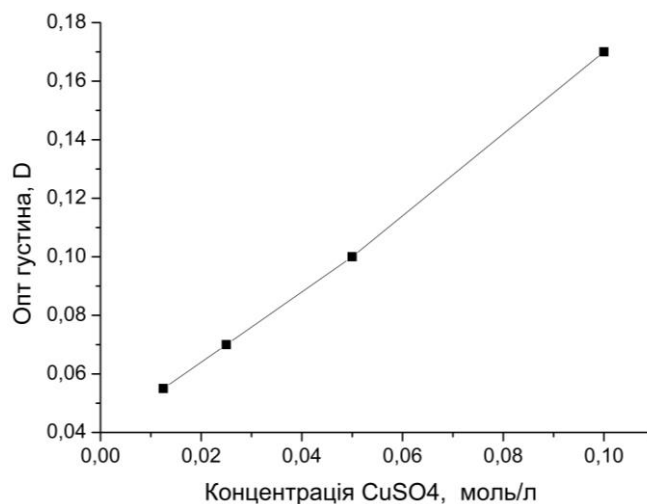


Рис. 5. Калібрувальний графік, залежність оптичної густини розчину від концентрації CuSO<sub>4</sub>  
Fig. 5. Gauge graph, dependence of the optical density of the solution on the concentration of CuSO<sub>4</sub>

За одержаними даними розраховували величину адсорбції CuSO<sub>4</sub> на ПАН й одержаному композиті.

Величина адсорбції CuSO<sub>4</sub> із 50 мл розчину на 0,125 грамах поліаніліну становить  $0,84 \times 10^{-3}$  моль CuSO<sub>4</sub> на 0,125 г або  $0,67 \times 10^{-3}$  (моль/грам ПАН) (табл. 1).

З одержаних даних бачимо, що композит {ПАН + H<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]} адсорбує іони металу Cu<sup>2+</sup> краще, аніж окремо взятий поліанілін (табл. 1).

#### 4. Висновки

Очевидно, що можливість утворювати координаційні зв'язки з іонами металів (наприклад, з іонами Cu<sup>2+</sup>, які мають вакантні місця для електронів на 3-d рівні) обумовлена участю атомів нітрогену (завдяки 2 s електронам, які входять у систему спряження поліанілінового ланцюга полімеру) [16]. Можна допустити, що фероціанідний іон посилює щільність заряду на поліанілінових ланцюгах, тим самим поліпшуючи здатність композита до адсорбції Cu (II) з водного розчину. Ціанідний комплекс композита може приймати іони металів з розчинів через координаційний механізм внутрішньої сфери, це обумовлює синергічну (підсилюючу) дію складових компонентів композиту (поліанілінових ланцюгів і фероціанідних адсорбційних центрів).

1. *Bushra R., Shahadat M., Ahmad A. et al.* Synthesis, characterization, antimicrobial activity and applications of polyanilineTi(IV)arsenophosphate adsorbent for the analysis of organic and inorganic pollutants // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 264. P. 481–489. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.044>
2. *Bhaumik M., Maity A., Spinivasu V. et al.* Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 190. P. 381–390. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.062>

3. *Li R., Liu L., Yang F.* Removal of aqueous Hg (II) and Cr (VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 280. P. 20–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.052>
4. *Eisazadeh A., Eisazadeh H., Kassim K.A.* Removal of Pb(II) using polyaniline composites and iron oxide coated natural sand and clay from aqueous solution // *Synth. Met.* 2013. Vol. 171. P. 56–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.03.014>
5. *Chávez-Guajardo A. E., Medina-Llamas J. C., Maqueira L.* et al. Efficient removal of Cr (VI) and Cu (II) ions from aqueous media by use of polypyrrole/maghemite and polyaniline/maghemite magnetic nanocomposites // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 281. P. 826–836. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.008>
6. *Al-Rashdi B. A. M., Johnson D. J., Hilal N.* Removal of heavy metal ions by nanofiltration // *Desalination.* 2013. Vol. 315. P. 2–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.022>
7. *Varama K., Lehto J.* Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange // *Desalination.* 2003. Vol. 155. P. 157–170. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00293-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00293-5)
8. *Zhang H., Zhao X., Wei J., Li F.* Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials // *Nucl. Eng. Des.* 2014. Vol. 275. P. 322–338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.05.006>
9. *Coşkun R., Soykan C., Saçak M.* Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber // *React. Funct. Polym.* 2006. Vol. 66 (6). P. 599–608. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie801449k>
10. *Xia Y., Li T., Chen J., Cai C.* Polyaniline (skin)/polyamide 6 (core) composite fiber: Preparation, characterization and application as a dye adsorbent // *Synth. Met.* 2013. Vol. 175. P. 163–169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.05.012>
11. *Erdem E., Karapinar N., Donat R.* The removal of heavy metal cations by natural zeolites // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 280 (2). P. 309–314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
12. *Pellera F. M., Giannis A., Kalderis D.* et al. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products // *J. Environ. Manag.* 2012. Vol. 96. P. 35–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.10.010>
13. *Rafiqi F. A., Majid K.* Synthesis, characterization, luminescence properties and thermal studies of polyaniline and polythiophene composites with rare earth terbium(III) complex // *Synthetic Metals.* 2015. Vol. 202. P. 147–156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.01.032>
14. *Reda S. M., Al-Ghanan S. M.* Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles // *Adv. Mater. Phys. Chem.* 2012. Vol. 2. P. 75–81. DOI: <https://doi.org/10.4236/ampc.2012.22013>
15. *Rather M. S., Majid K., Wanchoo R. K., Singla M. L.* Nanocomposite of Polyaniline with the photoadduct of potassium hexacyanoferrate and pyridine ligand: structural, electrical, mechanical and thermal study // *Synth. Met.* 2013. 179. P. 60–66. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.07.010>
16. *Samani M. R., Borghei S. M., Olad A., Chaichi M. J.* Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline–poly ethylene glycol composite // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 184 (1–3). P. 248–254. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhaz-mat.2010.08.029>

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE POLYANILINE-FERROCIANIDE

**B. Ostapovych, M. Dmytrash**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: bohdanostapovych@ ukr.net*

Samples of polyaniline and polyaniline-ferricyanide composites were synthesized by the reaction of oxidation polycondensation of aniline. Ammonium peroxide disulfate  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  was used as an oxidizing agent in this reaction, which was performed in an acid medium (aniline + HCl) or (aniline +  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Structures of synthesized chemical compounds were studied by IR spectroscopy. Spectral analysis shows the presence of light absorption bands at  $1440\text{ cm}^{-1}$ , which are due to oscillations of the group of atoms  $-\text{N}=\text{Q}-\text{N}^+-\text{B}-$ , which is characteristic of the polaron state of the links of the polyaniline chain. The peak at  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponds to deformation oscillations  $-\text{N}=\text{Q}=\text{N}$  groups of polyaniline, and the absorption band with a peak at  $1600\text{ cm}^{-1}$  refers to the deformation oscillations of the N-H groups. An analysis of the results of an IR spectroscopic study suggests that the structure of the composite corresponds to the structure of the emeraldalin salt of polyaniline.

The coloring of aqueous solutions of salts containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions indicates that they absorb light in the visible range of the spectrum. To determine the wavelength at which the maximum absorption of light is achieved by solution of  $\text{CuSO}_4$ , the UV spectrophotometer of the  $\text{CuSO}_4$  solutions in the visible region (500–900 nm) was measured with the concentration range 0.00625–0.2 M, from which the maximum was determined. The absorption of light by hydrated  $\text{Cu}^{2+}$  ion accounts for a wavelength of 810 nm. All subsequent measurements of the optical density of the investigated solutions were performed at wavelengths 810 nm.

A study was performed on adsorption of  $\text{CuSO}_4$  from aqueous solutions on the surface of the polyaniline-ferrocyanide composite at 20 °C. To measure adsorption, a method was used to determine the optical density of the solution above the adsorbent. An analysis of experimental data suggests that the polyaniline composite  $\{\text{PAN} + \text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  is the best adsorbent for heavy metal ion  $\text{Cu}^{2+}$  than the polyaniline itself, the amount of  $\text{CuSO}_4$  adsorption on the polyaniline-ferrocyanide composite is 0.007 mole/g adsorbent. The presence of a conjugated system in the structure of the polyaniline chain, the component of which are nitrogen atoms with 2s electron vapor, makes it possible to form complexes of polyaniline with metal ions, which have vacant electrons for the 3d energy level.

The ferrocyanide ion increases the charge density on polyaniline chains, thereby improving the ability of the composite to adsorb Cu(II) from the aqueous solution. The cyanide complex of the composite can take ions of metals from solutions through the coordination mechanism of the inner sphere, which determines the synergistic effect of the composite components (polyaniline chains and ferrocyanate adsorption centers).

*Keywords:* polyaniline, polyaniline-ferricyanide composites, adsorption  $\text{Cu}^{2+}$ .

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019