

Фізична хімія

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ/ПОЛІАНІЛІН, ДОПОВАНИЙ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

**М. Сидорко^{1*}, С. Нестерівська¹, М. Яцишин¹, В. Макогон¹,
Н. Думанчук^{2*}, О. Решетняк¹**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: sydorkomaria98@gmail.com;

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Зразки композитів природний мінерал/поліанілін готували окиснювальною поліконденсацією аніліну амоній пероксидисульфатом у водних 0,5 М розчинах сульфатної кислоти за наявності порошкоподібних природних мінералів, а саме каоліну, глауконіту та цеоліту. За відсутності природних мінералів за цією ж методикою готували поліанілін. Співвідношення анілін:амонійпероксидисульфат становило 1:1,1 (моль:моль), а масове співвідношення природний мінерал:анілін 1:1. Утворення та властивості композитів природний мінерал/поліанілін підтверджено та досліджено рентгенофазовим, ІЧ–ФП-спектральним аналізами та визначенням питомої електропровідності. Показано, що синтезовані зразки композитів природний мінерал/поліанілін володіють відмінними властивостями стосовно чистих природних мінералів та поліаніліну. Структура поліаніліну в синтезованих зразках поліаніліну та композитів є аморфною з незначними вклученнями кристалітів поліаніліну у вигляді емеральдинової солі сульфатної кислоти, осаджених на кристалічних частинках природних мінералів, як матриць-носіїв шарів поліаніліну. Проведено порівняльні дослідження сорбційних властивостей утворених композитів зі зразком поліаніліну та визначено можливість їхнього використання для сорбції Cr(VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, композити природний мінерал/поліанілін, властивості, адсорбція Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.321>

1. Вступ

Природні мінерали (мінеральні глини), а це зазвичай алюмосилікати, побудовані з різних кількостей нанорозмірних шарів з алюмінієвих октаєдрів $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ (O) та шарів з кремнієвих тетраєдрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (T), так званих пакетів, розділених нанорозмірними пустотами (галереями), які заповнені гідратованими іонами, головню, Na^+ та Ca^{2+} , як-от монтморилоніт (T–O–T) чи каолініт (T–O) [1].

Цінним природним мінералом є також цеоліт, який належить на відміну від двох попередніх до каркасних мінералів і є побудованим із тетраedrів алюмінію $[\text{AlO}_4]^{5-}$ та кремнію $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Т- O_4), утворюючих нанорозмірні канали [2]. Природні мінерали (ПМ) чи їхні синтетичні аналоги [3] вже давно широко використовують у різних технологічних процесах, зокрема для адсорбції важких металів [4, 5]. Для покращення хімічних властивостей природні мінерали часто модифікують різними хімічними реагентами [1, 6–8].

Останніми роками такими модифікаторами поверхонь ПМ часто є електропровідні полімери (ЕПП), серед яких поліанілін (ПАН) [9–11]. Завдяки своїй природі ПАН та інші ЕПП надзвичайно ефективно осідають на поверхню різних матеріалів [12, 13]. Поєднання властивостей ПМ із властивостями ЕПП, як наслідок, приводить до утворення композитних матеріалів із синергічними властивостями [14].

Композитні матеріали (КМ), утворені з природних мінералів (мінеральних глин) та ПАН, усе частіше застосовують [13–16]. Наявні в композитах ПМ, завдяки їхнім хімічним та морфологічним особливостям, надають КМ нові функціональні властивості [17, 18] та слугують матрицями-носіями ПАН [13], що значно розширює межі їхнього застосування. Серед неорганічних компонентів КМ переважають природні та синтетичні мінерали, а також мінеральні глини, наприклад, монтморилоніти, каолін тощо [13].

Як ефективні сорбенти іонів Хрому використовують нітрогенвмісні полімери. Серед таких є полімери, апробовані для видалення іонів Cr(III) анілін-формальдегідний конденсат [19], для видалення іонів Cr(III) і Cr(VI) поліакрилонітрил [20], для видалення іонів Cr(VI) поліетиленімін [21, 22], а також поліанілін [23, 24].

Відомо, що Cr(VI) є токсичним, канцерогенним і в 500 разів шкідливішим за Cr(III) [25], який є дуже важливою речовиною для регулювання функції інсуліну в організмі людини [26]. Найбільші кількості стічних вод, забруднених сполуками Хрому, продукуються багатотоннажними виробництвами з обробки шкіри, виготовлення акумуляторів, барвників та пігментів, різноманітними гальванічними цехами та цехами з обробки та антикорозійного захисту металів тощо. Знешкодження Хрому до допустимої концентрації виконують за допомогою іонного обміну, фізичного та хімічного осадження, електродіалізу, зворотного осмосу, коагуляції тощо [27]. Однак усі ці процеси є дорогими та трудомісткими.

Незважаючи на вже існуючі методи знешкодження Cr(VI) , активно тривають дослідження з розробки методів його детоксикації. Одним із ефективних методів видалення іонів Cr(VI) з вод різного походження є детоксикація поліаніліном [23, 24, 28–30] та різними композитними адсорбентами на основі ПАН та ПМ [6, 31, 32]. Сукупність повторюваних чергувань аміних $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{H})-]_x$ та імінних $[-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}=\text{N}]_{1-x}$ ланок у макромолекулі поліаніліну є надзвичайно цінною структурною його особливістю. Загалом процес адсорбції Cr(VI) може бути пов'язаний з утворенням хімічного зв'язку або електростатичної взаємодії між іонами Cr(VI) з аміно- ($-\text{N}-\text{H}$) та іміно- ($=\text{N}-$) функціональними групами макромолекул ПАН, а також окисненням емеральдинової форми ПАН в пернігранілінову форму [29, 30]. Як відомо, ПАН у процесі синтезу, залежно від умов, утворює частинки різної морфології та різного ступеня кристалічності і є порошкоподібним матеріалом. У водних розчинах мікро-, особливо наночастинки, ПАН агрегуються, що суттєво зменшує його адсорбційну здатність та швидкість адсорбції, що є суттєвим недоліком ПАН. Морфологія утворених

унаслідок синтезу частинок ПАН та їхня кристалічність впливає на сорбцію Cr(VI) [30, 33]. Ці та інші недоліки спонукали дослідників розробляти композити на основі ПАН та різних матеріалів, серед яких природні мінерали чи мінеральні глини.

Серед численних ПМ, якими багаті надра України, переважає каолін (Кн), глауконіт (Гл) та цеоліт (Цт) [34]. Багато родовищ каоліну та цеоліту, головню, є у східних областях України та на Закарпатті – Сокирянське родовище, відповідно. Окремих родовищ глауконіту не розвідано, проте виявлено його розсипи, зокрема на родовищі Адамівське-2 у Хмельницькій області. Однак перелічені мінерали українського походження практично не досліджені як компоненти композитів із ЕПП та не апробовані для детоксикації Cr(VI) із вод різного походження.

Головне завдання нашої праці – синтезувати композити на основі деяких ПМ, як-от каолін, глауконіт, цеоліт та поліанілін, дослідити їхні фізико-хімічні властивості, а також можливості їхнього використання для детоксикації водних розчинів від іонів Cr(VI).

2. Матеріали та методика експерименту

2.1. Реактиви та матеріали

Для хімічних перетворень ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан) та амонійпероксодисульфат (АПС) “Aldrich”, водний 0,5 М розчин H₂SO₄ готували з фіксаналів фірми “Merck”, водний 0,05 н. розчин K₂Cr₂O₇ готували із 0,1 н. фіксаналів K₂Cr₂O₇. Для синтезу композитів використовували каолін (Golden farm, Київ), глауконіт Адамівське-2 родовище (Хмельницька обл.) і цеоліт Сокирянське родовище (Закарпатська обл.). Перед використанням мінерали подрібнювали у фарфоровій ступці та просіювали через сито. Розмір частинок ПМ становив до 20 мкм. Для дослідження ПМ витримували в муфельній печі за 300 °С упродовж 3 год і зберігали в ексікаторі. Розчинником слугувала дистильована вода.

2.2. Методика синтезів ПАН та композитів ПМ/ПАН

Для синтезу зразка ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли у 80 мл 0,5 М водного розчину H₂SO₄, а наважку АПС (2,67 г) – у 20 мл 0,5 М водного розчину H₂SO₄. До розчину Ан за допомогою бюретки прикапували впродовж години розчин АПС за постійного перемішування. Після введення розчину АПС перемішування продовжували ще годину. Отриману зелену водну суспензію залишали на 24 год та відфільтровували на лійці Бюхнера з використанням колби Бунзена і водоструменевої помпи.

Синтез зразків ПМ/ПАН проводили подібно до синтезу ПАН. Наважку Ан (1 г) розчиняли у 80 мл, а наважку АПС (2,67 г) – у 20 мл водного розчину 0,5 М H₂SO₄. До розчину аніліну додавали 1 г ПМ та за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години та піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв. Тоді впродовж години до суспензії ПМ в розчині Ан прикапували за допомогою бюретки розчин АПС та перемішували ще годину. Промивання зразків проводили так само, як зразка ПАН. Отриманий ПАН як в чистому виді, так і в зразках композитів був допований сульфатною кислотою в процесі синтезу. Підготовку зразків для досліджень проводили згідно з [32, 35, 36].

Отримані зразки поліаніліну умовно позначали ПАН, а композити – Кн/ПАН, Гл/ПАН та Цт/ПАН. Вихід ПАН та композитів Кн/ПАН, Гл/ПАН та Цт/ПАН становив 1,179, 2,035, 2,006 та 2,079 г, що становить 90–98 %.

2.3. Методи та методика досліджень

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки Дрон-04-07 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ГЧ–ФП) зразків у діапазоні 4 000–650 cm^{-1} проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR.

Питому електропровідність таблетованих зразків визначали вимірюванням їхнього опору омметром марки Rigol DM 3068 за двоелектродною схемою за температури $293 \pm 1 \text{ K}$ з наступним розрахунком питомої електропровідності [37].

Дослідження адсорбційних властивостей зразками ПАН та композитів Кн/ПАН, Гл/ПАН і Цт/ПАН, а також вихідними зразками ПМ проводили шляхом уведення до наважки адсорбенту масою 0,125 г 10 мл водного розчину з концентрацією Cr(VI), яка дорівнювала 866,7 мг/л, з наступним відбором проби об'ємом 500 мкл з її фотометруванням за допомогою спектрофотометра марки Cadas-100 в межах 350–600 нм з кроком 5 нм. Рівноважні концентрації Cr(VI) у досліджуваних розчинах визначали за градувальним графіком [32]. Розчин сорбтиву перед дослідженнями спеціально не підкислювали.

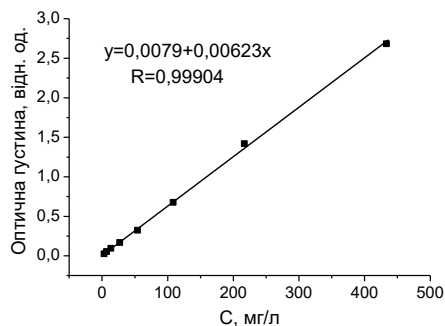


Рис. 1. Градувальний графік для визначення концентрації Cr(VI) (мг/л) за оптичною густиною розчину (відн. од.)

Fig. 1. Calibration graph for determination of Cr (VI) concentration (mg/L) by the optical density (a. u.) of solution

Відсоток видалення ($P \%$) Cr (VI) з розчину обчислювали за формулою:

$$P(\%) = 100 (C_0 - C_p) / C_0, \quad (1)$$

а рівноважну адсорбцію – за формулою:

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \quad (2)$$

де A_p – кількість Cr(VI) адсорбованого за рівноваги, мг/г; C_0 – початкова концентрація Cr (VI), мг/л; C_p – рівноважна концентрація Cr (VI), мг/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, використаного в експерименті, г.

Кінетику сорбції Cr(VI) аналізували за допомогою кінетичного рівняння реакції псевдо-другого порядку:

$$\frac{t}{g_t} = \frac{1}{k_2 g_t^2} + \frac{t}{g_p}, \quad (3)$$

де t – час сорбції, хв; g_t і g_p – кількість адсорбованого Cr(VI) впродовж певного часу (t) та рівноважне значення, мг/г, відповідно; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, г/мг хв $^{-1}$.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Дифрактограми зразків

Як бачимо з рис. 2, *a*, крива 1, для дифрактограми ПАН властива наявність серії слабких дифракційних піків на фоні аморфного гало в межах $2\theta = 10\text{--}35^\circ$ за значень $2\theta = 19,1; 23,4; 25,4; 29,1$ і $33,3^\circ$. Дифрактограми зразків композитів (див. рис. 2, *a–в*) містять ті самі дифракційні піки, що й дифрактограма зразка ПАН, тільки меншої інтенсивності, а також дифракційні піки, властиві для ПМ [38–40] (див. рис. 2, *з*). Зменшення інтенсивності дифракційних піків ПМ є ознакою покриття їхньої поверхні шаром ПАН [35, 36]. Широкий інтенсивний за $2\theta = 19,1^\circ$ і менш інтенсивний за $2\theta = 25,3^\circ$ дифракційні піки (див. рис. 2, *a–в*, крива 1) належать до наявності в агрегатах макромолекул ПАН періодичностей ділянок з паралельним і вертикальним укладанням фрагментів ланцюгів макромолекул ПАН, відповідно [35, 36]. У дифрактограмах композитів дифракційні піки, властиві для ПАН, є більш інтенсивними, що за умов синтезу, а саме наявності кислоти-допанта H_2SO_4 є очевидним [40].

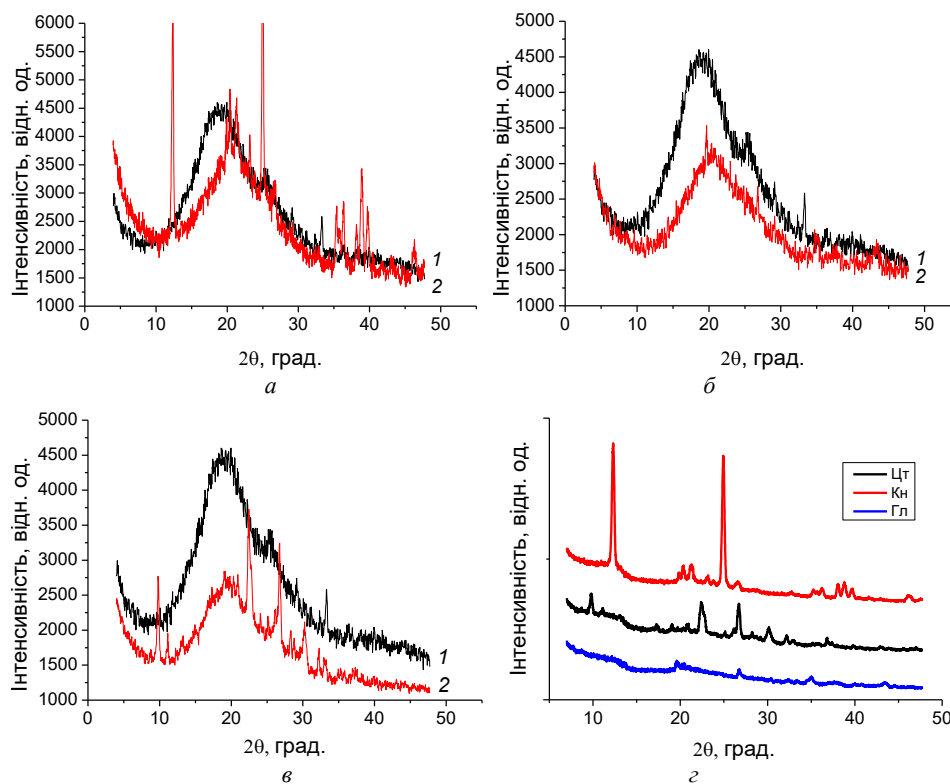


Рис. 2. X-променеві дифрактограми синтезованих зразків: *a* – Кн/ПАН; *б* – Гл/ПАН; *в* – Цт/ПАН; *з* – природних мінералів. Масове співвідношення ПМ:ПАН $\sim 1:1$. Криві 1 – ПАН; криві 2 – Кн; Гл і Цт на *a–в*, відповідно; *з* – дифрактограми мінералів Кн, Гл і Цт.
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized samples: *a* – Kn/PAN; *b* – Gl/PAN and *c* – Zt/PAN. Mass ratio of NM : PAN $\sim 1:1$. The curves 1 – PAN and curves 2 – Kn, Gl and Zt in *a–c*, respectively; *d* – diffraction patterns of the minerals Kn, Gl and Zt

Для дифрактограм синтезованих композитів ПМ/ПАН (див. рис. 2, *a–в*, крива 2) властива наявність більшої кількості дифракційних піків, що зумовлено вмістом у складі композитів ПМ, зокрема, Кн, Гл і Цт [38–40], що підтверджує композитний характер досліджуваних зразків.

3.2. ІЧ–ФП спектральний аналіз зразків

Форма ІЧ–ФП спектрів зразків (див. рис. 3, *a–в*) у діапазоні $4\,000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ і набір характеристичних смуг відповідають речовинам – ПАН, композитам ПМ/ПАН і ПМ [35–40]. Як бачимо з рис. 3, у спектрах зразків композитів ПМ/ПАН наявна інтенсивна смуга за $\sim 1\,000\text{ см}^{-1}$, властива для ПМ (див. рис. 3, крива 3). Її інтенсивність є низькою стосовно поглинання цієї смуги в зразках чистих ПМ, що зумовлено екрануванням поверхні частинок ПМ та сильною міжфазовою взаємодією між макромолекулами ПАН та ПМ завдяки утворенню, головню, водневого зв'язку (Н-зв'язок) між поверхневими О–Н групами мінералів та амініними ($-\text{NH}$) та імініними ($-\text{N}=\text{}$) групами макромолекул ПАН [32, 35–40].

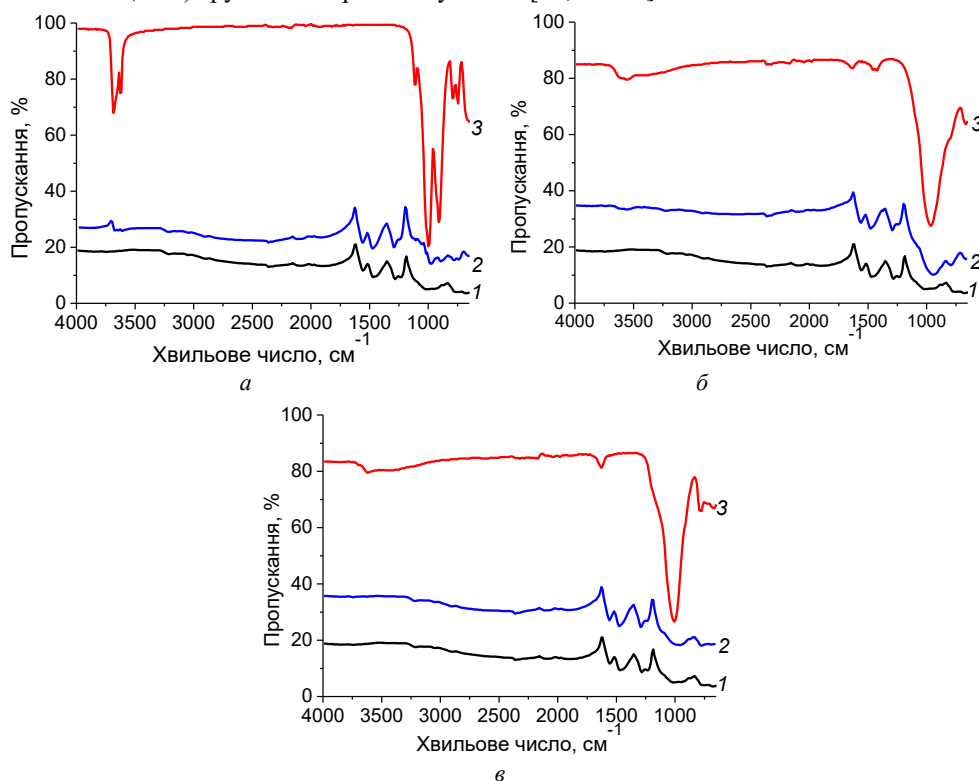


Рис. 3. ІЧ–ФП спектри зразків: *a* – криві: 1 – ПАН; 2 – Кн/ПАН; 3 – Кн; *b* – криві: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН; 3 – Гл; *в* – криві: 1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН; 3 – Цт
Fig. 3. FT–IR spectra of the samples: *a* – curves: 1 – PAN; 2 – Kn/PAN; 3 – Kn; *b* – curves: 1 – PAN; 2 – Gl/PAN; 3 – Gl; *c* – curves: 1 – PAN; 2 – Zt/PAN; 3 – Zt

Проте для композитів простежується зміщення основних характеристичних смуг стосовно смуг, властивих ПАН, яке пов'язане з впливом ПМ на структуру ПАН (див. табл. 1).

Таблиця 1

Хвильові числа характеристичних смуг коливань груп атомів, ідентифіковані в ІЧ-ФП спектрах зразків ПАН і композитів ПМ/ПАН

Table 1

Wave numbers of the characteristic bands for the vibrations of groups of atoms identified in the FT-IR spectra of the samples of PAn and NM/PAn composites

Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, cm^{-1}					
	$\text{N}=\text{Q}=\text{N}^*_g$	$\text{N}-\text{B}-\text{N}_g$	$\text{C}-\text{N}_g$	$\text{C}-\text{N}^*_g$	$\text{C}-\text{N}^+_g$	$\text{C}-\text{H}_{mn}$
ПАН	1 558,3	1 473,2	1 285,9	1 235,7	1 117,1	774,4
Кн/ПАН	1 557,7	1 479,2	1 291,7	1 244,1	1 117,8	783,9
Гл/ПАН	1 558,3	1 480,8	1 293,9	1 242,9	1 117,3	794,9
Цт/ПАН	1 558,6	1 476,2	1 290,7	1 242,6	1 117,5	780,5

* g – валентні; mn – позаплощинні; Q – хіноїдний цикл; B – бензеноїдний цикл.

Аналіз ІЧ-ФП спектрів ПМ (див. рис. 3, крива 3) свідчить про їхню подібність. Слабка смуга в межах $3\,720\text{--}3\,500\text{ cm}^{-1}$ із піком за $3\,690\text{ cm}^{-1}$, який належить до валентних коливань поверхневих $-\text{OH}$ груп типу $\text{Si}-\text{OH}$ або $\text{Al}-\text{OH}$, або $(\text{Si},\text{Al})-\text{OH}$ і піком за $\sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$, який належить молекулам асоційованої води [32, 35, 36]. Плече за $1\,115\text{ cm}^{-1}$ і гостра інтенсивна смуга з піком за $1\,030\text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним коливанням груп $\text{Si}-\text{O}$ і $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [32, 35, 36]. Смуга за 916 cm^{-1} відповідає валентним коливанням груп $(\text{Al},\text{Al})-\text{OH}$ [35–40].

3.3. Електропровідність зразків

Результати визначень питомої електропровідності (σ) зразків наведено в табл. 2. Як бачимо, найвищу електропровідність має зразок ПАН у формі ЕмС. Природні мінерали володіють дуже низькими значеннями електропровідності [38–40]. Як бачимо з табл. 2, композити на основі ПМ/ПАН володіють трохи нижчою питомою електропровідністю стосовно ПАН, що підтверджує наявність у складі ПАН кислоти-допанта, зокрема H_2SO_4 .

Таблиця 2

Питома електропровідність зразків. $T = 20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

Table 2

Specific electrical conductivity of the samples. $T = 20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

Зразок	$\sigma 10^3, \text{Cm/cm}$
ПАН	3,83
Кн/ПАН	1,28
Гл/ПАН	0,89
Цт/ПАН	2,90

Проведені дослідження властивостей отриманих композитів свідчать про їхній композитний характер, важливим елементом яких є висока аморфність, що сприятиме гарним адсорбційним властивостям стосовно деяких забруднювачів води, зокрема $\text{Cr}(\text{VI})$, та електропровідність, що підтверджує наявність у складі зразків H_2SO_4 , як допанта.

3.4. Адсорбційні дослідження

Для визначення сорбційної здатності синтезованих композитів проведено сорбційні дослідження згідно з описаною вище методикою на прикладі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Як бачимо з рис. 4, поглинання $\text{Cr}(\text{VI})$ композитами ПМ/ПАН відбувається практично повністю, тоді як чисті ПМ мало схильні до сорбції $\text{Cr}(\text{VI})$ (див. рис. 4, б).

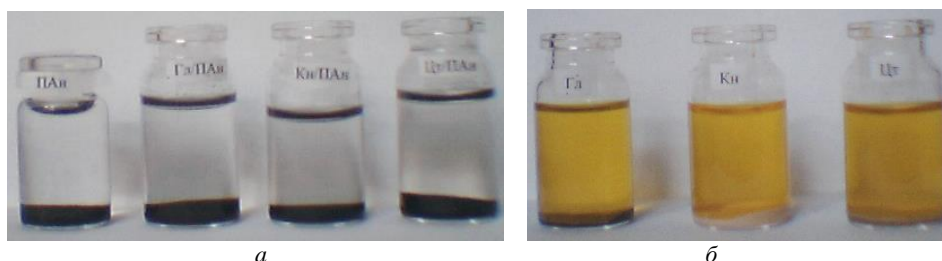


Рис. 4. Світліни розчинів $K_2Cr_2O_7$ після адсорбції: *a* – суто ПАН та Гл/ПАН, Кн/ПАН, Цт/ПАН композитами за співвідношення ПМ:ПАН 1:1; *b* – природними мінералами
Fig. 4. Photographs of $K_2Cr_2O_7$ solutions after adsorption: *a* – by individual PAN and Gl/PAN, Kn/PAN, Zt/PAN composites at a NM: PAN mass ratio of 1:1; *b* – by native minerals

Як бачимо з кінетичних залежностей (див. рис. 5), адсорбція Cr(VI) зразком ПАН та зразками ПМ/ПАН відбувається з високою швидкістю впродовж короткого часу ~ 60 хв і сягає практично 50 % поглинання всього Cr(VI). Після чого швидкість сорбції значно зменшується і є тривалішою (див. рис. 5, *a*). Зміна характеру кінетичних кривих (наявність перегину) може засвідчувати про зміну механізму процесу. Одним із пояснень може бути швидке вичерпання поверхневих сорбційних центрів макромолекул ПАН, а також іонів сорбтиву Cr(VI). Після чого відбувається триваліша дифузія з розчину та проникнення іонів Cr(VI) всередину макромолекулярних клубків агрегатів ПАН до місць адсорбції, яке відбувається повільніше.

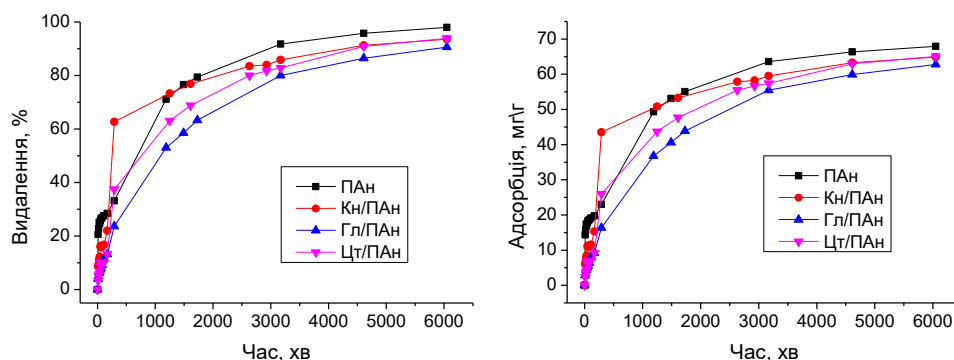


Рис. 5. Кінетика видалення (*a*) та сорбції (*b*) $K_2Cr_2O_7$ досліджуваними адсорбентами
Fig. 5. Kinetics of removal (*a*) and sorption (*b*) of $K_2Cr_2O_7$ by studied adsorbents

Для розуміння та пояснення перебігу адсорбції ми застосували кінетичну модель псевдо-другого порядку, яка залежить від кількості сорбованого на поверхні адсорбенту адсорбтиву і кількості, сорбованого Cr(VI) за досягнення рівноваги. Як бачимо з рис. 6, залежності $t/q_t = f(t)$ є лінійними в часовому інтервалі 60–6 000 хв.

Значення константи швидкості сорбції (k_2) зразком ПАН є найвищим тоді, як константи швидкості сорбції зразками ПМ, особливо зразками Гл/ПАН та Цт/ПАН, є практично сумірними (див. табл. 3). Вищі значення констант швидкості сорбції зразками ПАН та Кн/ПАН, очевидно, зумовлені вищим вмістом сорбенту (ПАН) та більшою площею питомої поверхні зразка Кн/ПАН. Коефіцієнти кореляції R^2 є задовільними величинами (див. табл. 3).

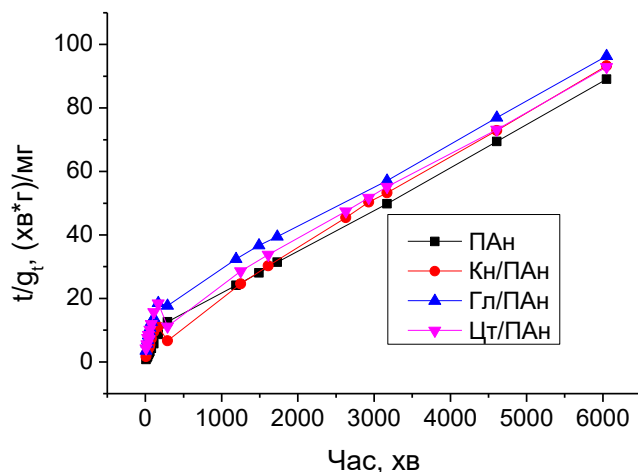


Рис. 6. Кінетичні залежності сорбції Cr(VI) досліджуваними адсорбентами
 Fig. 6. Kinetic dependences of Cr(VI) sorption by studied adsorbents

Таблиця 3

Параметри сорбції Cr(VI) композитом ПМ/ПАН, розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдо-другого порядку (вихідна концентрація Cr(VI) – 866,7 мг/л)

Table 3

Parameters of Cr(VI) sorption by NM/PAn composite, calculated using linearized equation for pseudo-second order kinetic model (initial concentration Cr(VI) – 866,7 mg/L)

Зразки	$k_2, \text{мг г}^{-1} \text{хв}^{-1}$	R^2	Сорбція Cr(VI), мг/г	
			розрахована	експериментальна
ПАН	$5,556 \cdot 10^{-5}$	0,991	69,348	67,949
Кн/ПАН	$4,586 \cdot 10^{-5}$	0,995	68,979	64,880
Гл/ПАН	$2,064 \cdot 10^{-5}$	0,981	68,259	62,800
Цт/ПАН	$2,158 \cdot 10^{-5}$	0,986	70,822	65,098

Розраховані значення величин сорбції практично збігаються зі значеннями, отриманими по завершенню процесу (8 000 хв), які становлять 69,36 мг/г. Експериментально визначені значення величин сорбції величин є меншими тому, що визначені для часу перебігу процесу, який дорівнює 6 000 хв.

З табл. 4 бачимо, що рН розчинів над адсорбентами до сорбції становили ~2,5, а рН розчинів після завершення сорбції становили ~6. Вище значення рН розчину після сорбції зразком ПАН (див. табл. 4) зумовлено вищим вмістом кислоти-допанта, пояснює вищу швидкість сорбції зразком ПАН та її значення (див. табл. 3). рН дистильованої води використовуваної для приготування розчинів становило 5,70.

На рис. 7, як приклад, наведено ІЧ–ФП спектри зразків Гл/ПАН до сорбції, крива 1, та після сорбції Cr(VI), криві 2 і 3. Як бачимо, ІЧ–ФП спектри відрізняються, що, очевидно, зумовлено впливом адсорбенту на молекулярні структури ПАН як в зразку чистого ПАН, так і в зразку Гл/ПАН.

Як бачимо з рис. 7, криві 3, в ІЧ–ФП спектрах як зразка ПАН, так і композита Гл/ПАН після сорбції Cr(VI) з водних розчинів простежуються зміни, які проявляються в посиленні широкої смуги в межах 3 600–1 750 cm^{-1} стосовно спектрів

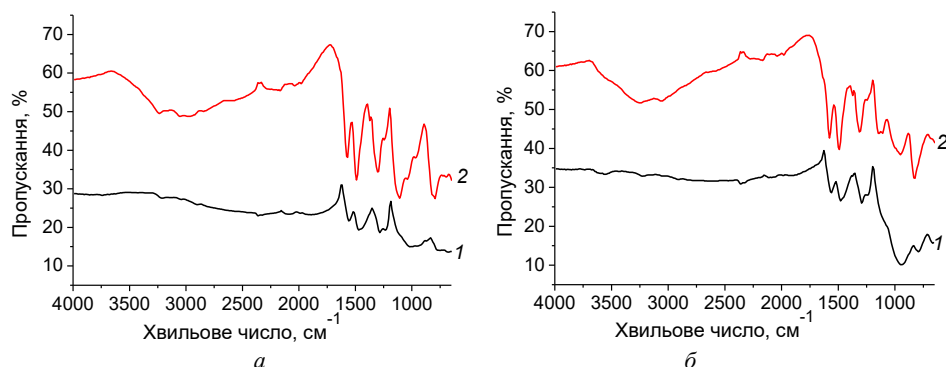
Таблиця 4

Значення рН розчинів $K_2Cr_2O_7$ над адсорбентами до і після адсорбції

Table 4

pH of $K_2Cr_2O_7$ solutions over adsorbents before and after adsorption		
Зразки	рН $\pm 0,01$	
	до адсорбції	після адсорбції
ПАН	2,33	4,68
Кн/ПАН	2,56	5,94
Гл/ПАН	2,54	5,95
Цт/ПАН	2,47	5,69
0,05 Н розчин $K_2Cr_2O_7$	4,48	-

*Значення рН розчину до адсорбційних досліджень.

Рис. 7. ІЧ-ФП спектри зразків: *a* – ПАН; *б* – композита Гл/ПАН: 1 – зразок ПАН та Гл/ПАН до адсорбції; 2 – зразок ПАН та Гл/ПАН після адсорбції $Cr(VI)$ Fig. 7. FT-IR spectra of samples: *a* – PAN; *b* – composite Gl/PAN: 1 – sample of PAN and Gl/PAN before adsorption; 2 – sample of PAN and Gl/PAN after adsorption of $Cr(VI)$

вихідних зразків (див. рис. 7, крива 2), що є, очевидно, результатом відновлення $Cr(VI)$ і, можливо, частковим окисненням ем форми ПАН в ПНАн форму. Характер інтенсивностей хіноїдних ($N=Q=N$) та бензеноїдних ($N-B-N$) смуг поглинання може про це свідчити. Для ІЧ-ФП спектра зразка ПАН властиве чітке виділення смуги за $\sim 1117 \text{ cm}^{-1}$ стосовно зразка ПАН до початку досліджень (див. рис. 7, *a*, криві 1 і 3), що засвідчує про перехід іонів HSO_4^- в розчин. Подібна закономірність простежується й для зразка Гл/ПАН (див. рис. 7, *б*, криві 1 і 3).

Отримані нами результати по кількості поглинутого $Cr(VI)$, зокрема цеолітом, значно перевищують дані [2] і є співмірними зі значеннями отриманими в [41, 42].

Можливий механізм поглинання іонів $Cr(VI)$ може проявлятися у такому. Кислота-допant (H_2SO_4) наявна в макромолекулах ПАН приводить до їхнього протонування і утворення позитивно заряджених аміногруп $-NH_3^+$. Ці аміногрупи завдяки електростатичному притягання утворюють поверхневі комплекси з негативно зарядженими частинками $Cr(VI)$. Частина адсорбованих іонів $Cr(VI)$ відновлюється до $Cr(III)$ окисненням бензеноїдного аміну до хіноїдного іміну, що проявляється в підсиленні інтенсивності амінохіноїдної смуги ІЧ-ФП спектрах. Протони витрачаються в процесі відновлення $Cr(VI)$, відповідно відбувається зміна рН розчину після адсорбції (див. табл. 4), а $Cr(III)$ адсорбується іміногрупами макромолекул ПАН.

4. Висновки

Синтезовано та досліджено деякі властивості композитних матеріалів на основі природних мінералів українського походження, а саме каоліну, глауконіту та цеоліту з поліаніліном за масового співвідношення ПМ:ПАН 1:1 у водних розчинах 0,5 М сульфатної кислоти.

За дослідженими структурними та електропровідними властивостями показано, що отримані матеріали є композитами, в яких макромолекули поліаніліну містять кристаліти полімеру.

Отримані результати свідчать про те, що синтезовані зразки ПАН та композитів ПМ/ПАН, у яких ПАН є допований сірчаною кислотою в процесі синтезу, є ефективними сорбентами для видалення іонів Cr(VI) з водних розчинів, і це може бути корисно для детоксикації вод, забруднених Cr(VI).

1. *Alexandre M., Dubois P.* Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Mater. Sci. Engineer.* 2000. Vol. 28. P. 1–63.
2. *Adam M. R., Salleh N. M., Othmana M. H. D. et al.* The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane // *J. Environ. Manag.* 2018. Vol. 224, Is. 15. P. 252–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>
3. *Carrado K. A.* Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications // *Appl. Clay Sci.* 2000. Vol. 17. P. 1–23.
4. *Tarasevich Y. I., Ovcharenko F. D.* Adsorption on the mineral clays // *Naukova dumka.* Kiev, 1975. 351 p. (in Ukrainian).
5. *Konta J.* Clay and man: Clay raw materials in the service of man // *Appl. Clay Sci.* 1995. Vol. 10. P. 275–335.
6. *Krishna B. S., Murty D. S. R., Prakash J. B. S.* Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 229, Is. 1. P. 230–236. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7015>
7. *Mittal V.* Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review // *Materials.* 2009. Vol. 2, Is. 3. P. 992–1057. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma2030992>
8. *Mishurov D. O., Avramenko V. L., Brovko O. O.* Nanocomposites on based of polymers and layered silicates // *Polymer J.* 2013. Vol. 35, No. 3. P. 217–230 (in Ukrainian).
9. *Salahuddin N., Ayad M. M., Ali M.* Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1981–1989. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.27180>
10. *Bekri-Abbes I., Srasra E.* Solid-state synthesis and electrical properties of polyaniline/Cu-montmorillonite nanocomposite // *Mater. Res. Bull.* 2010. Vol. 45. P. 1941–1947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.012>
11. *Piromruean P., Kongparakul S., Prasassarakich P.* Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance // *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77, Is. 3. P. 691–700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.12.007>

12. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers // *Polymer*. 2001. Vol. 42, Is. 9. P. 3957–3972. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00800-4)
13. Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O. Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2018. Т. 53. P. 92–131 (in Ukrainian).
14. Densakulprasert N., Wannatong L., Chotpattananont D. et al. Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO // *Mater. Sci. Eng. B*. 2005. Vol. 117. P. 276–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.12.006>
15. Chae H. S., Zhang W. L., Piao S. H., Choi H. J. Synthesized palygorskite/polyaniline nanocomposite particles by oxidative polymerization and their electrorheology // *Appl. Clay Sci.* 2015. Vol. 107. P. 165–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.018>
16. De León-Almazan C. M., Estrada-Moreno I. A., Páramo-García U., Rivera-Armenta J. L. Polyaniline/clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique // *Synth. Met.* 2018. Vol. 236. P. 61–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.006>
17. Soundararajah Q. Y., Karunaratne B. S. B., Rajapakse R. M. G. Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 113. P. 850–855. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055>
18. Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // *Progr. Org. Coat.* 2010. Vol. 67. P. 233–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.003>
19. Kumar P. A., Ray M., Chakraborty S. Adsorption behaviour of trivalent chromium on amine-based polymer aniline formaldehyde condensate // *Chem. Engineer. J.* 2008. Vol. 149, Is. 1–3. P. 340–347. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.030>
20. Deng S., Bai R. Removal of trivalent and hexavalent chromium with animated polyacrylonitrile fibers: performance and mechanisms // *Water Res.* 2004. Vol. 38. P. 2424–2432. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.02.024>
21. Owlad M., Aroua M. K., Daud W. M. A. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine // *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101. P. 5088–5103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.135>
22. Burks T. Application of Nanomaterials for the Removal of Hexavalent Chromium and their Biological Implications / Doctoral thesis in chemical engineering. Stockholm, Sweden 2016 // TRITA-CHE Report. 2016. Is. 4. 76 p.
23. Olad A., Nabavi R. Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr(VI) in water // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147, Is. 3. P. 845–851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.083>
24. Guo X., Fei G., Su H., De Zhang L. High-performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 1608–1613. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1091653>
25. Sivrikaya S., Cerrahoğlu E., Imamoglu M., Arslan M. 1,3,5-treazine triethylenetetraminepolymer: an efficient adsorbent for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution // *Toxicol. Environ. Chem.* 2013. Vol. 95. P. 899–908. DOI: <https://doi.org/10.1080/02772248.2013.840373>

26. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011.
27. Zhang H., Li P., Wang Z. et al. Sustainable disposal of Cr(VI): adsorption-reduction strategy for treating textile wastewaters with amino-functionalized boehmite hazardous solid wastes // ACS Sustainable Chem. Engineer. 2018. Vol. 6, Is. 5. P. 6811–6819. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00640>
28. Wang J., Zhang K., Zhao L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // Chem. Engineer. J. 2014. Vol. 239. P. 123–131. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.006>
29. Baruah P., Mahanta D. Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr(VI) from aqueous medium // Bull. Mater. Sci. 2016. Vol. 39, No. 3. P. 875–882. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>
30. Tian Y., Li H., Liu Y. et al. Morphology-dependent enhancement of template-guided tunable polyaniline nanostructures for the removal of Cr(VI) // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 10478–10486. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA25630E>
31. Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // J. Saudi Chem. Soc. 2015. Vol. 19, Is. 1. P. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>
32. Yatsyshyn M., Dozhdzhanyk V., Nesterivs'ka S. et al. Synthesis of the zeolite/polyaniline composites and their application for the disposal of Cr(VI) from water solutions // Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. nauky. 2019. Vol. 56. P. 130–143 (in Ukrainian).
33. Najim T. S., Salim A. J. Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution // Arabian J. Chem. 2014. P. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.008>
34. Matkovs'kyi O., Pavlyshyn V., Slyvko Ye. Fundamentals of mineralogy of Ukraine // Lviv: Publ. Center Ivan Franko National University of Lviv. 2009. 856 p. (in Ukrainian).
35. Makogon V., Nesterivs'ka S., German N., Yatsyshyn M. Synthesis of composites glauconite/polyaniline doped phosphatic acid and their properties // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2019. Is. 60. Pt. 2. P. 363–373. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.363>
36. Nesterivska S., Makogon V., Yatsyshyn M. et al. Properties of the composites made of glauconite and polyaniline in aqueous solutions of phosphoric acid // Chem. Chem. Technol. 2020 (in press).
37. Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M. Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Is. 59, Pt. 2. P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>
38. Tsiko U., Yatsyshyn M., Kulyk Yu. et al. Solid-phase synthesis of polyaniline and kaolin/polyaniline composite // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2015. Is. 56, Pt. 2. P. 360–370 (in Ukrainian).
39. Tsiko U., Yatsyshyn M., German N. et al. Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline // Visn. Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Is. 59, Pt. 2. P. 363–376 (in Ukrainian).

40. *Yatsyshyn M., Makogon V., Demchenko P.* The properties of composites of polyaniline/glaucanite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Is. 56, Pt. 2. P. 360–370 (in Ukrainian).
41. *Upadhyay R., Pandey P. K., Pardeep P. K.* Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) by zeolite in batch and column mode // *Mater. Today: Proc.* 2017. Vol. 4, Is. 9. P. 10504–10508. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.409>
42. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite // *J. Water Proc. Engineer.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>

PROPERTIES OF NATURAL MINERAL/POLYANILYLINE COMPOSITES DOPED BY SULFURIC ACID

**M. Sydorko¹, S. Nesterivs'ka¹, M. Yatsyshyn¹, V. Makogon¹, N. Dumanchuk²,
P. Rydchuk¹, O. Reshetnyak¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: sydorkomaria98@gmail.com;*

²*Lviv Medical Institute,
Polishchuka Str., 76, 79015 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

Samples of the composites are a natural mineral/polyaniline prepared by oxidative polycondensation of aniline with ammonium peroxide disulfate in aqueous 0.5 M sulfuric acid solutions in the presence of powdered natural minerals, namely kaolin, glauconite and zeolite. In the absence of natural minerals, polyaniline was prepared by the same method. Kaolin, glauconite and zeolite of Ukrainian origin were used as natural minerals.

The molar ratio of aniline to ammonium peroxodisulfate was 1:1.1, and the mass ratio of natural mineral: aniline was 1:1. The formation and properties of the composites are natural mineral/polyaniline confirmed and investigated by X-ray, FTIR spectral analysis and power analysis. The synthesized composite samples of natural mineral/polyaniline have been shown to have different properties from the properties of pure natural minerals and polyaniline. The structure of polyaniline in the synthesized samples of polyaniline and composites is amorphous with minor inclusions of crystallites of polyaniline in the form of the emeraldine salt of sulfuric acid deposited on dispersed crystalline particles of kaolin, glauconite and zeolite as matrixes. Comparative studies of the sorption properties of the formed composites with the sample of polyaniline were carried out and the possibility of their use for the sorption of Cr(VI) from aqueous solutions was established. The absorption properties of both polyaniline and natural mineral/polyaniline composites in which polyaniline is sulfuric acid supplemented during synthesis are high during the first hour of adsorption onset. By mass ratio, the natural mineral: polyaniline 1:1 complete removal of Cr(VI) from aqueous solutions occurs over a long time. The studied composites can be effective sorbents of Cr(VI) ions.

Keywords: polyaniline, natural mineral/polyaniline composites, properties, Cr(VI) adsorption.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019
Прийнята до друку 19.02.2020