

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН–ФОСФАТНА КИСЛОТА СТОСОВНО Cr(VI)

С. Нестерівська^{1*}, В. Макогон¹, М. Яцишин¹, І. Салдан¹,
О. Решетняк¹, Н. Пандяк^{2*}

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна
e-mail: pandyakn@ukr.net

Дослідження адсорбційних властивостей композитів глауконіт/поліанілін–фосфатна кислота стосовно Cr(VI) проводили на зразках поліаніліну та композитах глауконіт/поліанілін, приготовлених окиснювальною поліконденсацією аніліну амоній пероксидисульфатом у водних розчинах різних концентрацій (0,1 і 0,5 чи 1,0 і 2,0 М) фосфатної кислоти за наявності порошкоподібного глауконіту. Співвідношення анілін : амонійпероксидисульфат становило 1:1,1 моль : моль, а вміст глауконіту становив 1 г. Утворення композитів глауконіт/поліанілін–фосфатна кислота підтверджено рентгенофазовим, ІЧ–ФІ спектральним аналізами та визначенням питомої електропровідності. Структура поліаніліну в синтезованих зразках поліаніліну та композитів є аморфною з незначними включеннями кристалітів поліаніліну у вигляді емеральдинової солі фосфатної кислоти, осаджених на кристалічних частинках глауконіту як матриця-носія. Термічні дослідження поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін–фосфатна кислота підтвердили склад композитів та залежність їхньої термічної стійкості від вмісту в них фосфатної кислоти. Питома електропровідність синтезованих зразків композитів глауконіт/поліанілін–фосфатна кислота є підтвердженням наявності у складі композитів фосфатної кислоти. На підставі досліджень визначено можливість використання поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін, у яких поліанілін допований фосфатною кислотою в процесі синтезу для сорбції Cr(VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, композит глауконіт/поліанілін, структура, адсорбція Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.363>

1. Вступ

Проблема утилізації Cr(VI) вже давно турбує наукову спільноту різних країн [1–3]. Відомо, що Cr(VI) є достатньо поширеним забруднювачем водного середовища планети і входить у двадцятку найбільш небезпечних важких металів [1] та є висококанцерогенною речовиною. Як відходи виробництв у вигляді стічних вод і завдяки високій розчинності сполуки Cr(VI) потрапляють у природні води. Наявність у водних середовищах сполук Cr(VI) шкідливо впливає на живі організми, а за їхнього

використання для споживання потрапляють в очищену воду. Завдяки біоаккумуляції (надмірної кількості в організмі сполук хрому) та їхній високій токсичності вони завдають непоправної шкоди здоров'ю людини [1]. В науковій літературі наявна велика кількість результатів досліджень, присвячених проблематиці утилізації Cr(VI). Останніми роками в поле зору дослідників потрапили електропровідні полімери (ЕПП) – завдяки своїй будові та властивостям – як можливі ефективні адсорбенти сполук хрому. Найпоширенішим представником ЕПП є поліанілін (ПАН), який, як показано в [4–8], може успішно видаляти Cr(VI) із вод. Добрі адсорбційні властивості проявляють також поліпірол [9], кополімер поліанілін-поліпірол [10] та композити поліаніліну з різними речовинами, як-от: оксидом силіцію (SiO₂) [11, 12], оксидами феруму, наприклад, Fe₂O₃ [13] та Fe₃O₄ [14, 15], оксигідроксидом феруму FeO(OH) [16], оксидом церію (CeO₂) [17] та природними мінералами чи мінеральними глинами як, наприклад, монтморилоніт [18], сепіоліт [19], палегорськіт [20], цеоліт [21, 22], активно досліджують для видалення іонів Cr(VI) з природних та стічних вод, який є високотоксичним забруднювачем навколишнього середовища. Останніми роками адсорбційну здатність ПАН та композитів на його основі було високо оцінено як потенційних адсорбентів для видалення іонів Cr(VI) [8]. Наявність реакційно здатної аміно (–NH) групи в макромолекулярних ланцюгах ПАН поміж двома феніленовими циклами надає полімерним ланцюгам високої хімічної гнучкості та здатності до багаторазового протонування та депротонування в розчинах різних кислот та основ [23]. Протонування ПАН не тільки передбачає проникнення протонів, а й супроводжується проникненням аніонів у макромолекулярні ланцюги для підтримки нейтральності заряду. Це свідчить про те, що властивості ПАН залежать від рН розчину та від природи кислоти, яку використовують для допування. Атом нітрогену макромолекулярних ланцюгів ПАН з наявною парою електронів є адсорбційним центром і сприяє електростатичній адсорбції. Крім того, універсальність ПАН полягає у великій кількості можливих форм-станів, серед яких важливими є три форми-стани, які відповідають основам, а саме лейкомінеральдин (ЛЕм), емеральдин (Ем) і пернігранілін (ПНАн) [23]. Cr(VI) може бути ефективно відновлений завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів ПАН до Cr(III). Як наслідок, ці форми-стани переходять з ЛЕм до Ем або від ЛЕм до Ем і до стану ПНАн [12]. Автори [8, 13] визначили, що відновлення високотоксичного іона Cr(VI) до менш токсичного іона Cr(III) можливе шляхом поверхневої хімічної реакції з ПАН. Вплив частинок ПАН різної морфології на адсорбцію Cr(VI) розглянуто в [24, 25], з'ясовано, що за вищої кристалічності ПАН швидкість адсорбції зменшується і простежується наявність індукційного періоду на кінетичних кривих адсорбції. За результатами дослідження кінетики видалення Cr(VI) композитами целюлоза/поліанілін визначено тристадійність процесу: адсорбції Cr(VI) на поверхні сорбенту, відновлення Cr(VI) до Cr(III) і десорбції іонів Cr(III) з поверхні цього сорбенту [26].

Серед природних мінералів цікавим є глауконіт (Гл) [27]. Впродовж останнього десятиліття проводять дослідження з його використання як компонента композитів з ПАН [28–30], чи його природних сумішей та ПАН [31, 32]. Глауконіт є добрим адсорбентом для іонів деяких металів та амоніаку [33, 34]. Наявність Гл у композитах значно зменшує агрегацію частинок ПАН й суттєво може впливати на кінетику сорбції Cr(VI).

Видалення Cr(VI) з вод різної природи шляхом сорбції ПАН чи композитами ПМ/ПАН може бути універсальним, економічним й енергоефективним методом [18–22]. ПАН як основний сорбент у вигляді порошку, плівок чи пористих гідрогелей

для видалення Cr(VI) з водних розчинів за pH ~1–5 адсорбує аніони (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і CrO_4^{2-}) як на протонуваних поверхневих аміно- та іміногрупах, так і наявних внутрішньомакромолекулярних клубків поліаніліну.

Як показано вище, композити природних мінералів із поліаніліном є добрими адсорбентами для іонів Cr(VI) [18–22]. З цього огляду цікавим є дослідження композитів глауконіту з поліаніліном, синтезованих у водних розчинах фосфатної кислоти (ФК), у яких відбувається допування поліаніліну H_3PO_4 впродовж синтезу, для адсорбції іонів Cr(VI). Фосфатну кислоту практично не досліджено як допант ПАН у композитах з ПМ, які б були випробувані як сорбенти Cr(VI). Осадження ПАН на частинки високодисперсного глауконіту для синтезу КМ є однією зі стратегій пошуку ефективних сорбентів для кількісного поглинання Cr(VI) та можливості багаторазового їхнього використання. Крім того, наявність Гл у композиті може значно зменшувати агрегацію частинок ПАН й суттєво впливати на кінетику сорбції Cr(VI). Цікаво було також визначити вплив концентрації H_3PO_4 за співвідношення Гл:ПАН у композиті 1:1 на сорбцію іонів Cr(VI) та порівняти ці властивості зі зразками ПАН, синтезованого за цих самих умов.

2. Матеріали та методика експерименту

2.1. Вихідні речовини й матеріали

Для хімічних синтезів ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) та амонійпероксодисульфат ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – “Aldrich”, фосфатну кислоту (H_3PO_4) – “Сфера Сім”. Розчинник – дистильована вода.

Склад глауконіту чистотою 97–98 % і розміром частинок до 20 мкм, використовуюваного для синтезу композитів, детально описано в [29].

2.2. Методика синтезу ПАН та композитів Гл/ПАН

Зразки ПАН та композитів Гл/ПАН одержували хімічним окисненням аніліну (Ан) амонійпероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах фосфатної кислоти різної концентрації (див. табл. 1) за температури 293 ± 1 К. Молярне співвідношення Ан:АПС становило 1:1,1. Вміст Гл у реакційних розчинах становив 1,0 г, а масове співвідношення Ан:Гл – 1:1. До 80 мл розчину Ан в 0,1 і 0,5 чи 1,0 і 2,0 М у H_3PO_4 вводили 1 г Гл, перемішували суміш упродовж години за 293 К і диспергували ультразвуком упродовж 10 хв.

Таблиця 1

Умовні позначення зразків та їхні виходи у процесі синтезу.
Маса АПС = 2,7 г. $T = 293 \pm 1$ К. Співвідношення Гл:Ан = 1:1

Table 1

The symbol of samples and their yields in the synthesis process.
The mass of APS = 2,7 g. $T = 293 \pm 1$ K. The Gl:An ratio = 1:1

Зразок/умовне позначення	Вихід зразка $\pm 0,5$, %
ПАН (0,1)	86,6
Гл/ПАН (0,1)	71,4
ПАН (0,5)	93,5
Гл/ПАН (0,5)	78,5
ПАН (1,0)	99,7
Гл/ПАН (1,0)	84,8
ПАН (2,0)	100,0
Гл/ПАН (2,0)	89,1

До розчину Ан чи суспензії Ан–Гл вводили шляхом прикапування 20 мл розчину АПС у 0,1 і 0,5 чи 1,0 і 2,0 М ФК за постійного перемішування впродовж години і перемішували утворену темно-зелену суспензію ще впродовж години й залишали на 24 год. Підготовку зразків для дослідження детально описано в [35–37]. Умовні позначення зразків наведено в табл. 1. В дужках біля назви зразка наведено концентрацію H_3PO_4 , за наявності якої в розчині синтезували зразок.

З табл. 1 бачимо, що вихід зразків становить від ~71 до ~100 % і добре корелює з концентрацією H_3PO_4 в реакційному розчині, а також виходи композитів Гл/ПАН є меншими за виходи ПАН.

2.3. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей зразків ПАН, Гл та композитів Гл/ПАН

Дифрактограми зразків ПАН, Гл/ПАН та Гл реєстрували на дифрактометрі марки ДРОН-4-07, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) – в діапазоні $2\theta=5-48^\circ$.

Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) зразків порошків записували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ за 256 скануваннях за роздільної здатності 4 cm^{-1} .

Термічний аналіз зразків ПАН та Гл/ПАН проводили на приладі Дериватограф Q 1500-D у температурному інтервалі від 20 до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ за швидкості нагріву $10^\circ/\text{хв}$ в атмосфері повітря. Маса зразка становила 100 мг. Тиглі корундові – відкриті, еталон Al_2O_3 [35–37].

Електропровідність зразків ПАН та Гл/ПАН визначали за методикою, наведеною в [38].

2.4. Методика адсорбційних досліджень

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах так: наважку адсорбенту (ПАН чи композитів Гл/ПАН) заливали 10 мл розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, фіксували час і через певний проміжок часу відбирали проби об'ємом 500 мкл, вводили у кварцову кювету товщиною 2 мм, додавали краплю розчину NaOH і фотометрували. Температура досліду становила $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Кількість адсорбованої речовини визначали за градуальною кривою [35].

Відсоток поглинання (P %) Cr(VI) з розчину обчислювали за рівнянням:

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

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням:

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

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 адсорбенту, використаного в експерименті, г.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Структура зразків на основі глауконіту та поліаніліну

На рис. 1, а наведено, як приклад, дифрактограми ПАН, Гл/ПАН та чистого Гл. Слабкі характеристичні піки за $2\theta=20,70^\circ$ і $2\theta=25,29^\circ$ відповідають кристалічним площинам віддзеркалення періодичностей ділянок паралельно та перпендикулярно розташованих фрагментів ланцюгів ПАН (див. рис. 1, а, крива 1) [36, 37]. Пік за $2\theta=25,29^\circ$ свідчить про наявність Ем солі ПАН та характеристичну відстань між площинами бензоїдних кілець сусідніх ланцюгів макромолекул [39].

Дифрактограма композита Гл/ПАН поєднує широке гало ПАН у межах $2\theta \approx 10\text{--}30^\circ$ з дифракційними піками Гл (див. рис. 1, а, криві 1–3), а деяке зменшення інтенсивностей піків ПАН підтверджує спорідненість ПАН до глауконіту [36, 37]. Дифрактограма Гл (див. рис. 1, а, крива 3) відповідає дифрактограмам природних мінералів (мінеральних глин) [18–22] і містить дифракційні піки за $2\theta = 19,64, 20,91, 26,82, 29,31^\circ$, властивих для Гл [28–32, 36, 37].

На рис. 1, б, як приклад, наведено ІЧ–ФП спектри ПАН, Гл/ПАН(0,5) та Гл. У спектрі чистого ПАН наявні характеристичні смуги за $1\,563,4, 1\,479,6, 1\,289,1, 1\,238,5, 1\,124,6$ та $788,9\text{ см}^{-1}$, які засвідчують про його належність до ПАН [21, 28–32, 35–37]. Відповідність характеристичних смуг коливанням груп атомів детально описано в [36, 37]. ІЧ–ФП спектр Гл (див. рис. 1, б, крива 3) відповідає спектрам природних мінералів (мінеральних глин) [18, 20, 36, 37] і містить інтенсивну смугу за $960,1\text{ см}^{-1}$, інтенсивність якої зменшується зі зменшенням концентрації H_3PO_4 в реакційному розчині [36, 37]. На ІЧ–ФП спектрі композита Гл/ПАН(0,5) простежуються характеристичні, властиві для чистого ПАН, смуги за $1\,563,7, 1\,480,5, 1\,292,4, 1\,242,3, 1\,126,2$ та $788,2\text{ см}^{-1}$, які можуть засвідчувати про щільний і достатньо товстий шар ПАН, осаджений на частинки Гл (див. рис. 1, б, крива 2). Підтвердженням цього є суттєве зниження інтенсивності характеристичної для Гл смуги (див. рис. 1, б, крива 3).

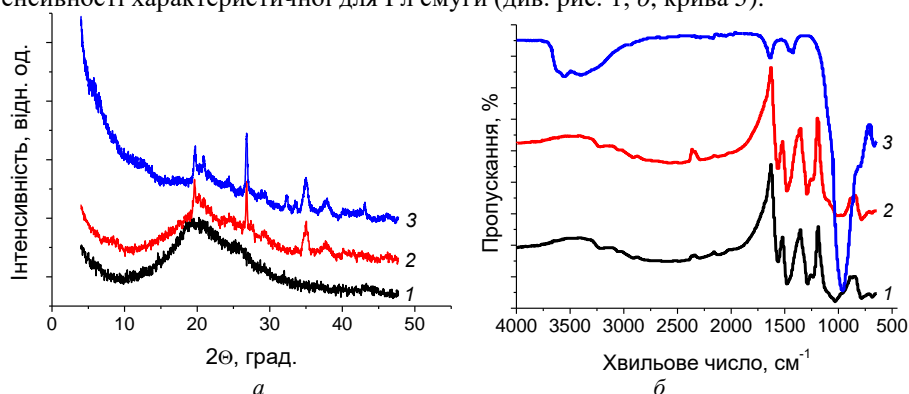


Рис. 1. Дифрактограми (а) та ІЧ–ФП спектри (б) синтезованих зразків: 1 – ПАН (0,5); 2 – Гл/ПАН (0,5); 3 – Гл. Масове співвідношення Гл : ПАН = 1 : 1

Fig. 1 X-ray diffractograms (a) and FT-IR spectra (b) of synthesized samples: 1 – PAn (0,5); 2 – Gl/PAn (0,5); 3 – Gl. The mass ratio of Gl : An = 1 : 1

Наявні у спектрі Гл характеристичні смуги за $3\,555,2$ (плече), $3\,401,0, 3\,204,2$ (плече), $1\,636,4, 1\,440,9, 960,1$ та $795,8$ (плече) см^{-1} (див. рис. 1, б, крива 3) у спектрі композита не простежуються (див. рис. 1, б, крива 2). Наявність широкої смуги у спектрі композита в межах $\sim 3\,500\text{--}1\,730\text{ см}^{-1}$ маскує характеристичні смуги Гл. Високоінтенсивна смуга за $960,1\text{ см}^{-1}$, властива Гл, є маловиражена у складі композита (див. рис. 1, б, крива 2) завдяки екрануванню частинок Гл шаром ПАН [36, 37].

На рис. 2 наведено результати дослідження термічних властивостей, зокрема термогравіметричного аналізу (ТГ) та диференціального термогравіметричного аналізу (ДТГ) зразків на прикладі ПАН, Гл/ПАН(0,5) та Гл. Втрата маси зразком ПАН становить $\sim 100\%$, а зразком Гл/ПАН(0,5) – $\sim 50\%$ й зумовлена, головню, втратою фізично зв'язаної води, фосфатної кислоти та води, яка була в її гідратній оболонці, та термоокиснювальною деструкцією ПАН, наявного в складі композита, нелетких продуктів деструкції ПАН, а також дегідроксилуванням частинок Гл [36, 37].

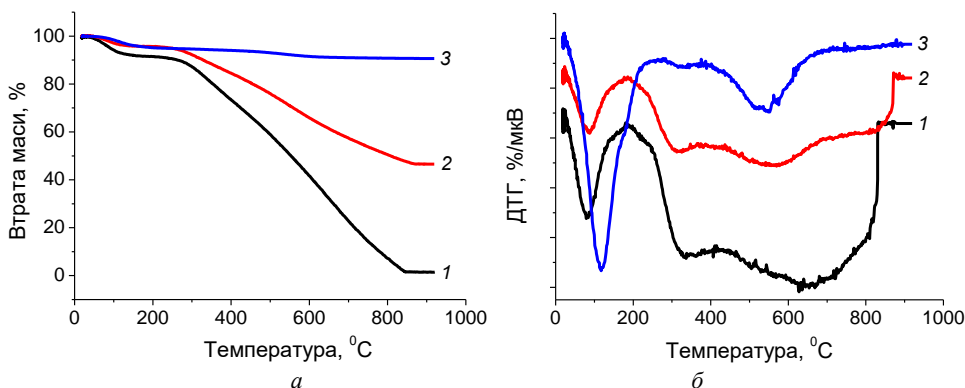


Рис. 2. ТГ- (а) та ДТГ- (б) криві зразків: 1 – ПАН (0,5); 2 – Гл/ПАН(0,5); 3 – Гл
Fig. 2. TG- (a) and DTG- (b) curves of samples: 1 – PAn; 2 – Gl/PAn(0,5); 3 – Gl

Відмінність ТГ- та ДТГ-кривих зразків є підтвердженням композиційної природи зразків Гл/ПАН. Дослідження електропровідності зразків [36, 37] показало, що вона зростає від $3,2 \times 10^{-3}$ до $39,3 \times 10^{-3}$ См/см у зразках ПАН та від $1,1 \times 10^{-3}$ до $6,1 \times 10^{-3}$ См/см у зразках Гл/ПАН зі збільшенням концентрації H_3PO_4 в реакційному розчині від 0,1 до 2,0 М [37], що підтверджує наявність у їхньому складі ФК, як допанта.

3.2. Сорбція Cr(VI) зразками поліаніліну та глауконіт/поліанілін

З огляду невизначеності форми і будови макромолекулярних агрегатів ПАН, сформованих як з ПАН в частинках поліаніліну, так і ПАН на поверхнях дисперсних частинок Гл зокрема, процес поглинання Cr(VI), очевидно, варто розглядати як сорбцію.

На рис. 3 наведено кінетичні криві залежності відсотка видалення Cr(VI) із водних розчинів Cr(VI), а на рис. 4 – кінетичні криві залежності маси сорбованого Cr(VI) від часу тривалості поглинання зразками ПАН та композитів Гл/ПАН.

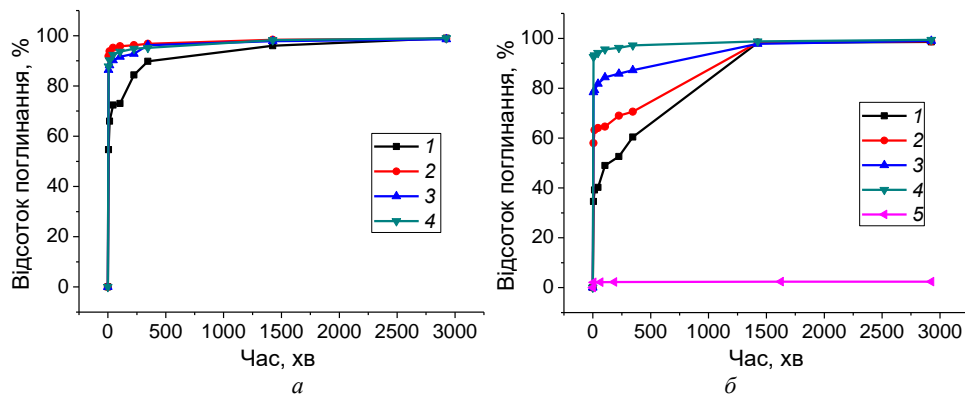


Рис. 3. Залежність відсотка поглинання Cr(VI) від часу зразками: а – ПАН: 1 – ПАН (0,1); 2 – ПАН (0,5); 3 – ПАН (1,0); 4 – ПАН (2,0) та б – Гл/ПАН: 1 – Гл/ПАН(0,1); 2 – Гл/ПАН(0,5); 3 – Гл/ПАН(1,0); 4 – Гл/ПАН(2,0). Співвідношення Гл:ПАН = 1:1

Fig. 3. Dependence of the percentage of Cr (VI) absorption on time by PAn samples: а – 1 – PAn (0,1); 2 – PAn (0,5); 3 – PAn (1,0); 4 – PAn (2,0) and б – Gl/PAn samples: 1 – Gl/PAn (0,1); 2 – Gl/PAn (0,5); 3 – Gl/PAn (1,0); 4 – Gl/PAn (2,0). Gl:PAn ratio = 1:1

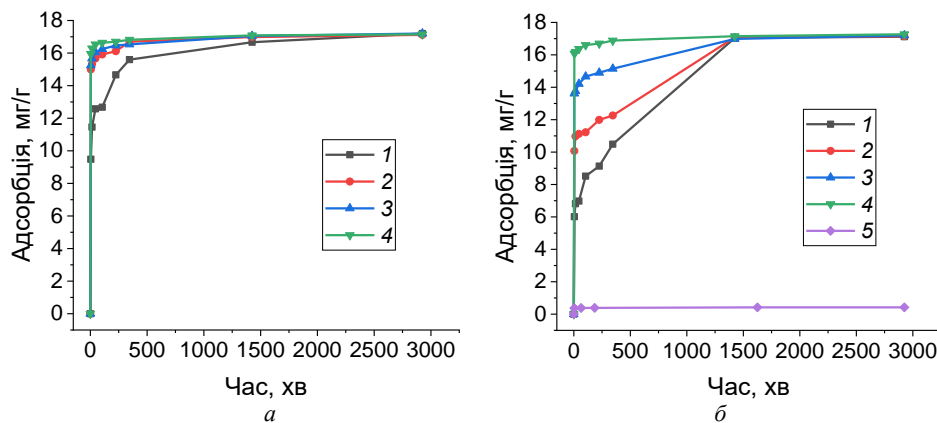


Рис. 4. Залежність рівноважної адсорбції Cr(VI) від часу для синтезованих зразків: *a* – ПАн: 1 – ПАн (0,1); 2 – ПАн (0,5); 3 – ПАн (1,0); 4 – ПАн (2,0) та *б* – Гл/ПАн: 1 – Гл/ПАн(0,1); 2 – Гл/ПАн(0,5); 3 – Гл/ПАн(1,0); 4 – Гл/ПАн(2,0). Співвідношення Гл:ПАн (1:1)
 Fig. 4. Dependence of equilibrium Cr(VI) adsorption by synthesized samples on time: 1 – PAn (0,1); 2 – PAn (0,5); 3 – PAn (1,0); 4 – PAn (2,0) and Gl/PAn samples: 1 – Gl/PAn (0,1); 2 – Gl/PAn (0,5); 3 – Gl/PAn (1,0); 4 – Gl/PAn (2,0). Ratio of Gl:PAn (1:1)

Як бачимо, вихід кривих на “плато” для зразків ПАн відбувається за короткий час, менший за 10 хв (див. рис. 3, *a* і рис. 4, *a*). Однак цей час є коротшим для зразків, синтезованих за вищих концентрацій H_3PO_4 . Подібний ефект простежується й для зразків Гл/ПАн (див. рис. 3, *б* і рис. 4, *б*). Зменшення концентрації H_3PO_4 приводить до подовження періоду виходу кривої на “плато”. Однак у кінцевому результаті усі кінетичні криві виходять на максимальне значення поглинутого Cr(VI), яке становить практично 100% і 17,334 мг на 1 г сорбенту. Сорбція Cr(VI) зразками композитів в кількостях, як і зразками ПАн, може засвідчувати, що за умов сорбції Cr(VI) відбувається активування поверхні глауконіту.

Як бачимо з результатів дослідження, зразки ПАн та композитів Гл/ПАн, у яких ПАн допований фосфатною кислотою, в процесі синтезу проявляють добрі сорбційні властивості стосовно іонів Cr(VI).

4. Висновки

Окиснювальною поліконденсацією аніліну амоній пероксидисульфатом у водних розчинах різних концентрацій (0,1 і 0,5 чи 1,0 і 2,0 М) фосфатної кислоти синтезовано зразки поліаніліну, а за наявності порошкоподібного глауконіту композитів глауконіт/поліанілін – за співвідношення глауконіт/поліанілін 1:1. Аналіз спектральних, термічних та електричних властивостей синтезованих зразків композитів глауконіт/поліанілін стосовно зразків поліаніліну та глауконіту показав їхню відмінність стосовно чистого глауконіту та поліаніліну. Структура поліаніліну в синтезованих зразках поліаніліну та композитів є аморфною з незначними включеннями кристалітів поліаніліну у вигляді емеральдинової солі фосфатної кислоти, осаджених на кристалічних частинках глауконіту як матриця-носія. Термічні дослідження поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін підтвердили склад композитів та залежність їхньої термічної стійкості від вмісту в них фосфатної кислоти. Зразки поліаніліну та композитів глауконіт/поліанілін, приготовлених за різних концентрацій фосфатної кислоти, досліджено для використання як сорбенти стосовно Cr(VI). За результатами дослідження визначено можливість використання композитів глауконіт/поліанілін, у яких поліанілін допований фосфатною кислотою в процесі синтезу для сорбції Cr(VI) із водних розчинів.

1. *Gardea-Torresdey J. L., Tiemann K. J., Armendariz V. et al.* Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena Monida (Oat) biomass // *J. Hazard Mater.* 2000. Vol. 80, Is. 1–3. P. 175–188. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00301-0)
2. *Miretzky P., Cirelli A. F.* Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *J. Hazard Mater.* 2010. Vol. 180. P. 1–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
3. *Pradhan D., Sukla L. B., Sawyer M., Rahman P. K. S. M.* Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2017. Vol. 55. P. 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>
4. *Ansari R.* Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions // *Acta Chim. Slov.* 2006. Vol. 53. P. 88–94.
5. *Chowdhury P., Roy K., Mondal P.* HCl doped polyaniline: an adsorbent for the treatment of Cr(VI)-contaminated wastewater // *J. Polym. Mater.* 2008. Vol. 25. P. 589–600.
6. *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>
7. *Jiang Y., Liu Z., Zeng G. et al.* Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2018. Vol. 25, Is. 7. P. 6158–6174. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>
8. *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>
9. *Ballav N., Maity A., Mishra S. B.* High efficient removal of chromium(VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution // *Chem. Engineer. J.* 2012. Vol. 198–199. P. 536–546. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.110>
10. *Bhaumik M., Arjun M., Srinivasu V. V., Onyango M. S.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers // *Chem. Engineer. J.* 2012. Vol. 181–182. P. 323–333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.088>
11. *Eisazadeh H.* Removal of chromium from waste water using polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, Is. 3. P. 1964–1967. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.25904>
12. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite // *India J. Water Proc. Engineer.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>
13. *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>
14. *Rezvani M., Asgharinezhad A. A., Ebrahimzadeh H., Shekari N.* A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium(VI) ions // *Microchim. Acta.* 2014. Vol. 181, Is. 15–16. P. 1887–1895. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1262-1>
15. *Ramachandran A., Prasankumar T., Sivaprakash S. et al.* Removal of elevated level of chromium in groundwater by the fabricated PANI/Fe₃O₄ nanocomposites // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2017. Vol. 24, Is. 8. P. 7490–7498. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8465-z>

16. *Ebrahim S., Shokry A., Ibrahim H., Soliman M.* Polyaniline/akaganite nanocomposite for detoxification of noxious Cr(VI) from aquatic environment // *J. Polym. Res.* 2016. Vol. 23. P. 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0977-6>
17. *Mandal S., Mahapatra S. S., Patel R. K.* Enhanced removal of Cr(VI) by cerium oxide polyaniline composite: Optimization and modeling approach using response surface methodology and artificial neural networks // *J. Environ. Chem. Engineer.* 2015. Vol. 3, Is. 2. P. 870–885. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.028>
18. *Chen J., Hong X., Zhao Y.* et al. Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, Is. 21. P. 7708–7717. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7591-3>
19. *Chen J., Hong X. Q., Xie Q. D.* et al. Highly efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers // *Water. Sci. Technol.* 2014. Vol. 70, Is. 7. P. 1236–1243. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2014.361>
20. *Wang J. H., Han X. J., Ji Y. F., Ma H. R.* Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution onto short-chain polyaniline/palygorskite composites // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 56, Is. 2. P. 356–365. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.935805>
21. *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.* 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>
22. *Adam M. R., Salleh N. M., Othman M. H. D.* et al. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane // *Environ. Manag.* 2018. Vol. 224. P. 252–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>
23. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3, Is. 3. P. 498–523. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
24. *Tian Y., Li H., Liu Y.* et al. Morphology-dependent enhancement of the removal of Cr (VI) of template-guided tunable polyaniline nanostructures // *RSC Advances* – 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA25630E>
25. *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>
26. *Jahan K., Kumar N., Verma V.* Removal of hexavalent chromium from potable drinking water by polyaniline coated bacterial cellulose mat // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018. P. 1–37. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ew00255j>
27. *Buckley H. A., Bevan J. C., Brown K. M.* et al. Glauconite and celadonite: two separate mineral species // *Mineral. Mag.* 1978. Vol. 42. P. 373–382.
28. *Yatsyshyn M., Makogon V., Demchenko P.* et al. The properties of composites of polyaniline/glauconite synthesized in aqueous solution of sulfuric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Is. 56. Pt. 2. P. 360–370 (in Ukrainian).
29. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C.* et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
30. *Makogon V., Yatsyshyn M., Demchenko P.* Glauconite/polyaniline composites doped hydrochloric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Is. 57. Pt. 2. P. 471–483 (in Ukrainian).

31. *Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V., Dumanchuk N. Ya.* et al. Hybrid mineral-polymeric composite materials on the basis of the polyaniline and glauconite-silica // *Chem. Chem. Technol.* 2013. No. 4. P. 441–444 (in Ukrainian).
32. *Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Reshetnyak O. V., Błażejowski J.* Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glauconite/Polyaniline Composite // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]* // Toronto, New Jersey: Apple Academic Press. 2017. P. 497–520. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781315366357>
33. *Hao O. J., Tai C. M., Huang C. P.* The removal of metals and ammonium by natural glauconite // *Env. Inter.* 1987. Vol. 13, Is. 2. P. 203–212. DOI: [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(87\)90091-2](https://doi.org/10.1016/0160-4120(87)90091-2)
34. *Khopyak N.* Glauconite (Glauconicolite): Higienic and Ecosorbision Properties (Review) // *Environment Health.* 2012. No. 3. P. 65–73 (in Ukrainian).
35. *Sydorko M., Nesterivs'ka S., Yatsyshyn M.* et al. Properties of natural mineral/polyanilyline composites doped by sulfuric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Is. 61, Pt. 2. (in press, in Ukrainian).
36. *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>
37. *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).
38. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 2. P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.414>
39. *Khuspe G. D., Navale S. T., Chougule M. A.* et al. Facile method of synthesis of polyaniline-SnO₂ hybrid nanocomposites: microstructural, optical and electrical transport properties // *Synth. Met.* 2013. Vol. 178. P. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.022>

ADSORPTION PROPERTIES OF GLAUCONITE/POLYANILINE-PHOSPHATE ACID COMPOSITES WITH REGARD TO Cr(VI)

S. Nesterivska^{1*}, V. Makogon¹, M. Yatsyshyn¹, I. Saldan¹,
O. Reshetnyak¹, N. Pandyak^{2*}

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

²*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 105, 79057 Lviv, Ukraine
e-mail: pandyakn@ukr.net*

The adsorption properties of glauconite/polyaniline-phosphate acid composites with respect to aqueous solutions of Cr(VI) were performed on the composites prepared by oxidative polycondensation of aniline with ammonium peroxydisulfate in aqueous solutions of phosphate acid and presence of glauconite powder. Molar ratio between aniline and ammonium peroxydisulfate was 1:1.1 and glauconite content – 1 g. The composites synthesis was confirmed with XRD and FT-IR spectral analysis as well studies of electric conductivity. Analysis of the spectral, thermal, and electric properties of the synthesized composites showed their difference with respect to pure glauconite and polyaniline. In the composites polyaniline is amorphous with minor inclusions of crystallites in the form of emeraldine salt of phosphate acid deposited on crystalline glauconite. The present interfacial interaction between polyaniline and glauconite through hydrogen bonds between hydroxyl groups of glauconite surface and amine groups of polyaniline macromolecules is useful to hold polymer layers on the mineral particles. Based on the thermal studies chemical composition of the composites and dependence of their thermal stability on phosphate acid content was shown. Value of the specific electric conductivity of the composites additionally confirms the presence of phosphate acid. In present work the possibility of the use of glauconite/polyaniline-phosphate acid composites for the sorption of aqueous solutions of Cr(VI) was shown in practice.

XRD analysis of the powders has been carried out using a Dron-4-07 diffractometer (Cu K α radiation; $\lambda=1.54060$ Å). FTIR spectra were recorded using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in reflection mode which was later transformed into transmission. Thermal analysis was carried out using Derivatograph Q 1500-D with heating rate of 10 °C/min in open air within temperature range of 20–900 °C to complete sample destruction. Electric conductivity of the tableted samples was determined through measuring their resistance in the "sandwich" type cells at temperature of 20±1 °C using a Rigol DM 3 068 device.

Keywords: polyaniline, glauconite/polyaniline composite, structure, sorption Cr(VI).

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019
Прийнята до друку 19.02.2020