

УДК 544.47+541.64+541.128/.128.5

## КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН- $MnO_2$ В РЕАКЦІЯХ ДЕКОЛОРИЗАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

Б. Остапович\*, Я. Ковалишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: bohdan.ostapovych@lnu.edu.ua*

Працю присвячено вивченню закономірностей перебігу реакцій окислення барвника метилового оранжевого (МО) пероксидом водню в присутності синтезованого гетерогенного каталізатора на основі композита (ПАН- $MnO_2$ ). Додавання каталізаторів на основі композитів кон'югованих полімерів з оксидами перехідних металів у реакційні суміші, які містять  $H_2O_2$  й органічні барвники, може призвести до генерації гідроксильних радикалів, які є потужними окиснювачами, і дасть змогу досягнути більш високих темпів реакції знебарвлення барвників порівняно із тими, що демонструють звичайні окиснювачі.

Композит поліанілін- $MnO_2$  синтезовано шляхом окиснювальної поліконденсації аніліну під дією  $MnO_2$  диспергованого в 100 мл 1,15 моль/л водного розчину сульфатної кислоти, співвідношення  $MnO_2$ :АН = 1:1.

В ІЧ-спектрі композита поліанілін- $MnO_2$  простежується широкий діапазон абсорбційних піків між 500 і 800  $cm^{-1}$ , які належать до коливань атомів Mn-O в октаедрах  $MnO_6$ , валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм ПАН простежуються при 1 575 і 1 495  $cm^{-1}$ , піки при 1 300 і 1 243  $cm^{-1}$  належать до C-N валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при 1 142–1 153  $cm^{-1}$  – до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 – до коливань атомів у зв'язках C-C і C-H бензоїдної форми. До складу композита входять поліанілінові хіноїдні і бензоїдні групи та Mn-O, між якими, очевидно, виникає міжмолекулярна взаємодія.

Досліджено каталітичні властивості композита (ПАН- $MnO_2$ ) та вихідного оксиду мангану в реакціях деколоризації барвника МО під дією  $H_2O_2$ . Показано, що за наявності оксиду мангану окиснення МО відбувається швидше, ніж під час дії композита (ПАН- $MnO_2$ ), і константа каталітичної реакції має порівняно більше числове значення ( $1,85 \times 10^{-4} c^{-1}$  і  $0,23 \times 10^{-4} c^{-1}$ , відповідно).

*Ключові слова:* поліанілін, композит,  $MnO_2$ , каталіз, барвник.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.374>

### 1. Вступ

Актуальною проблемою сьогодення є розробка методів очищення стічних вод хімічних підприємств, які ґрунтуються на перетвореннях органічних забруднень унаслідок окиснювальних процесів [1, 2].

Барвники є поширеною моделлю у вивченні і розробленні процесів водоочищення. Деколоризація барвників демонструє й практичний інтерес, оскільки має значення для зниження впливу відходів текстильної промисловості на навколишнє середовище [3–5].

В останнє десятиліття вивчають можливості застосування реактивів Фентона і Раффа з використанням іонів заліза (II) і (III) як каталізаторів розкладання  $H_2O_2$  для знебарвлення барвників як чисто хімічного окиснення, так і його поєднання з фото-, електродеструкцією тощо [6, 7]. Вважають, що як каталізatori радикального розпаду  $H_2O_2$  до радикалів  $HO\cdot$  можуть бути також використані сполуки міді, хрому, ванадію, мангану та інших перехідних металів [8, 9].

Однак відокремлення таких гомогенних каталізаторів після роботи з промисловими барвниками в процесі очищення є технічно й економічно недоцільним, тому виникає потреба у гетерогенних твердих каталізаторах, наприклад, (ПАН- $MnO_2$ ).

З'ясовано, що  $MnO_2$  як каталізатор демонструє хорошу здатність розкласти метиленовий синій у присутності  $H_2O_2$  [10], також визначено, що  $MnO_2$  може діяти як окиснювач для полімеризації аніліну [11], і цей факт дає змогу синтезувати гетерогенний каталізатор (ПАН- $MnO_2$ ) в одну стадію.

Додавання каталізаторів на основі спряжених полімерів (композити кон'югованих полімерів з оксидами перехідних металів) у системи, що містять  $H_2O_2$ , може привести до генерації гідроксильних радикалів, які є потужними окиснювачами [12–15], і виявляти більш високі темпи реакції розкладання барвників, ніж ті, що демонструють звичайні окиснювачі [16–19]. Ми вивчили закономірності перебігу реакцій окиснення барвника метилового оранжевого пероксидом водню в присутності синтезованого нами гетерогенного каталізатора на основі композита (ПАН- $MnO_2$ ).

## 2. Матеріали та методика експерименту

### 2.1. Вихідні речовини та матеріали

Для синтезу композита поліанілін- $MnO_2$  використовували такі реактиви: анілін (Ан) – “Aldrich”, оксид Mn (IV) марки “Ч”, розчини сульфатної кислоти ( $H_2SO_4$ ) – із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів, пероксид водню 35 % – Укрхімпром (ТУ 24.1-25548301.002-2001). Усі розчини готували на дистильованій воді. У роботі як модель для окиснювального знебарвлення використовували барвник метиловий оранжевий (МО).

### 2.2. Методика синтезу композита поліанілін- $MnO_2$

Композит поліанілін- $MnO_2$  готували шляхом уведення аніліну, [Ан] = 0,64 моль/л, в полімеризаційну посудину, яка містить 2 г  $MnO_2$  диспергованого в 100 мл 1,15 моль/л водного розчину сульфатної кислоти, співвідношення  $MnO_2$ :Ан = 1:1 моль. Полімеризацію аніліну виконано за температури 20 °С, після додавання отриманого розчину суміш перемішують протягом шести годин і залишають до наступного дня. Темно-зелений осад (ПАН- $MnO_2$ ) був зібраний шляхом фільтрування, його промивали 0,2 М розчином сульфатної кислоти доти, доки фільтрат не стане безбарвним, дистильованою водою кілька разів, щоб видалити кислоту, і сушили під вакуумом при 50 °С 12 год.

### 2.3. Методи дослідження властивостей речовин

Будову композита (ПАН- $MnO_2$ ) досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 1), спектрофотометр Spescord-M80. Зміну концентрації МО в процесі окиснення оцінювали методом вимірювання оптичної густини розчинів за допомогою УФ спектрофотометра Spescord-M40 за однакових швидкостей розгортки спектра.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 (крива 1, 2) подано ІЧ-спектри композита ПАН і вихідного  $MnO_2$ . До складу композита входять поліанілінові хіноїдні і бензоїдні групи та групи  $Mn-O$ , між якими, очевидно, виникає міжмолекулярна взаємодія. Основні характеристичні смуги поглинання ПАН можна зачислити до коливань атомів у таких групах:  $C=N$  і  $C=C$  валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм простежуються при  $1575$  і  $1495$   $cm^{-1}$ , піки при  $1300$  і  $1243$   $cm^{-1}$  належать до  $C-N$  валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при  $1142-1153$   $cm^{-1}$  – до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при  $800$   $cm^{-1}$  – до коливань атомів у зв'язках  $C-C$  і  $C-H$  бензоїдної форми [20, 11].

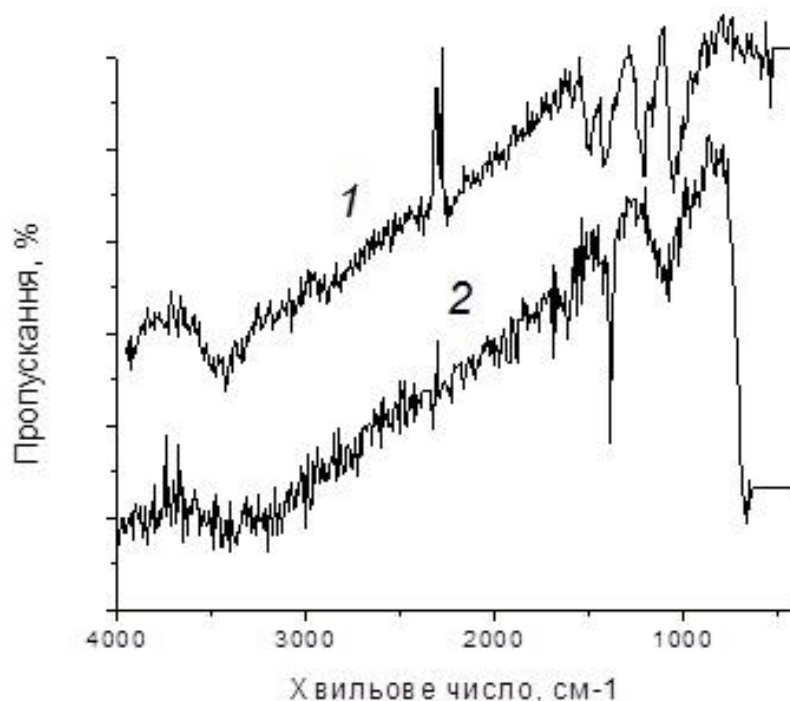


Рис. 1. ІЧ-спектр композита ПАН (1);  $MnO_2$  (2) (таблетка з KBr)  
Fig. 1. IR spectrum of composite PAN (1);  $MnO_2$  (2) (KBr)

В ІЧ-спектрі  $MnO_2$  (рис. 1) простежується широкий діапазон абсорбційних піків між  $500$  і  $800$   $cm^{-1}$ , які зачисляють до коливань атомів  $Mn-O$  в октаедрах  $MnO_6$ , що збігається з літературними даними [11]. Наявність широкої смуги поглинання в області  $3500$   $cm^{-1}$ , очевидно, обумовлена наявністю зв'язаної води у складі зразка.

Реакцію окиснення МО ( $20$   $^{\circ}C$ ) проводили в умовах псевдо-першого порядку стосовно концентрації МО, де початкова концентрація пероксиду водню  $[H_2O_2]$  була принаймні в  $100$  разів більша від концентрації досліджуваного барвника (рис. 2, рис. 3).

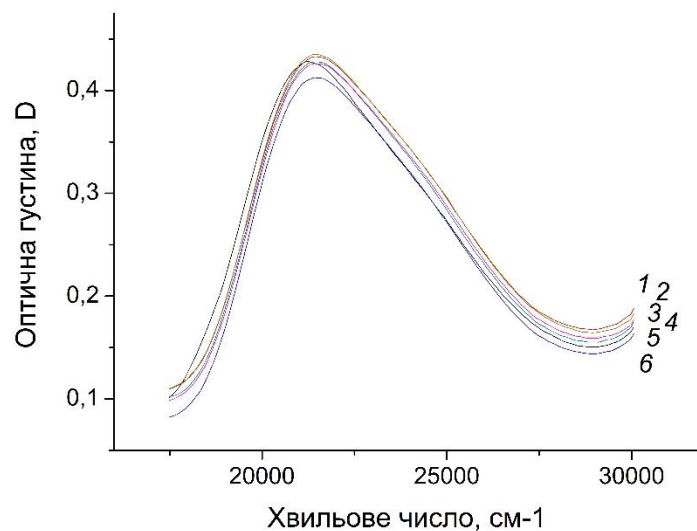


Рис. 2. УФ-ВИД спектри реакційної суміші [Барвник MO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + композит (PAN-MnO<sub>2</sub>)]. Час перебігу каталітичної реакції: 1 – 0 хв; 2 – 5 хв; 3 – 10 хв; 4 – 20 хв; 5 – 25 хв; 6 – 30 хв. Концентрація MO =  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/л; каталізатор = 2 г/л; мольне співвідношення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MO = 100/1

Fig. 2. UV-spectra of the reaction mixture [Dye MO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + composite (PAN-MnO<sub>2</sub>)]. Catalytic reaction time: 1 – 0 min; 2 – 5 min; 3 – 10 min; 4 – 20 min; 5 – 25 min; 6 – 30 min. MO concentration =  $0,5 \times 10^{-4}$  mol/l; catalyst = 2 g/l; molar ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MO = 100/1

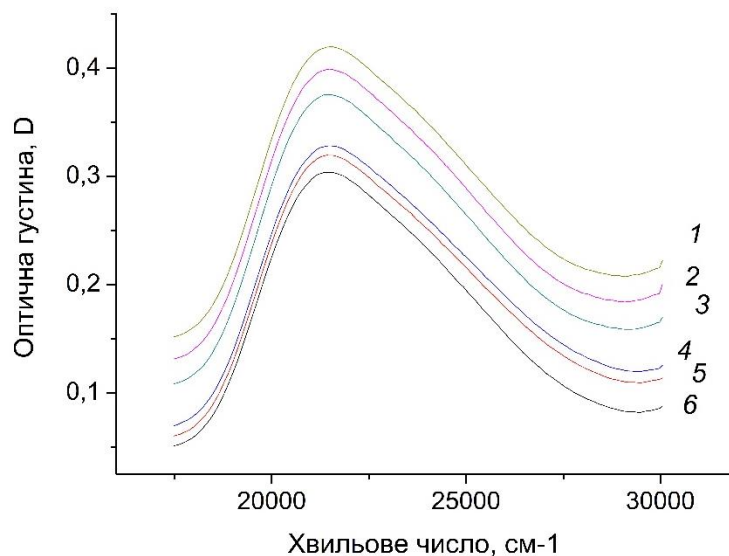


Рис. 3. УФ-ВИД спектри реакційної суміші [Барвник MO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + MnO<sub>2</sub>]. Час перебігу каталітичної реакції: 1 – 0 хв; 2 – 5 хв; 3 – 10 хв; 4 – 20 хв; 5 – 25 хв; 6 – 30 хв. Концентрація MO =  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/л; каталізатор = 2 г/л; мольне співвідношення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MO = 100/1

Fig. 3. UV-spectra of the reaction mixture [Dye MO + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + MnO<sub>2</sub>]. Catalytic reaction time, min: 1 – 0 min; 2 – 5 min; 3 – 10 min; 4 – 20 min; 5 – 25 min; 6 – 30 min. MO concentration =  $0,5 \times 10^{-4}$  mol/l; catalyst = 2 g/l; molar ratio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MO = 100/1

На основі напівлогарифмічних залежностей оптичної густини реакційної суміші від часу визначено константи швидкостей  $k_0$  у присутності композита та чистого  $\text{MnO}_2$  (рис. 4). Умови проведення та параметри досліджених реакцій подано в таблиці.

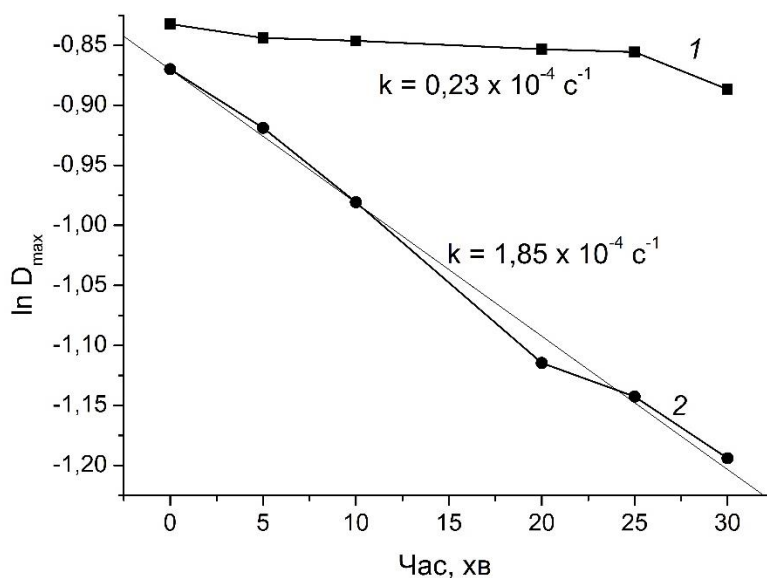


Рис. 4. Залежність оптичної густини реакційної суміші від часу. Склад реакційної суміші: 1 – [Барвник МО +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + композит (ПАН– $\text{MnO}_2$ )]; 2 – [Барвник МО +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ( $\text{MnO}_2$ )]. Концентрація МО =  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/л; каталізатор = 2 г/л; мольне співвідношення  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{МО} = 100/1$

Fig. 4. Dependence of the optical density of the reaction mixture on time. The composition of the reaction mixture: 1 – [Dye MO +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + catalyst (PAN+ $\text{MnO}_2$ )]; 2 – [Dye MO +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + ( $\text{MnO}_2$ )]. MO concentration =  $0,5 \times 10^{-4}$  mol/l; catalyst = 2 g/l; molar ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MO} = 100/1$

Константи швидкості реакції каталітичного окиснення МО (20 °С)

The rate constants of the catalytic oxidation reaction of MO

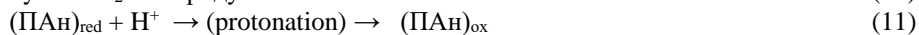
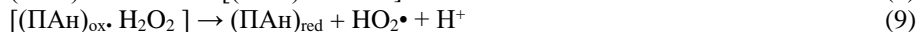
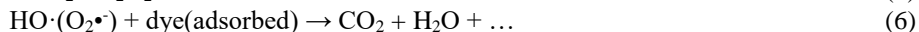
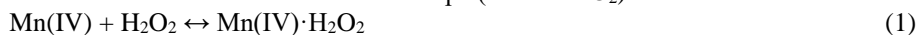
Склад реакційної суміші	Час перебігу реакції, хв	Оптична густина, $D_{\max}$	Константа швидкості знебарвлення МО, $\text{c}^{-1}$
[Барвник МО + $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{MnO}_2$ ]	0	0,419	$1,82 \times 10^{-4}$
	5	0,399	
	10	0,375	
	20	0,328	
	25	0,319	
	30	0,303	
[Барвник МО + $\text{H}_2\text{O}_2$ + композит (ПАН– $\text{MnO}_2$ )]	0	0,435	$0,23 \times 10^{-4}$
	5	0,430	
	10	0,429	
	20	0,426	
	25	0,425	
	30	0,412	

#### 4. Висновки

Проведено порівняння каталітичної активності композита поліанілін–MnO<sub>2</sub> за окиснення барвника MO розчином пероксиду водню у воді при 20 °C і pH 4,5 з „холостим” дослідом (за наявності чистого MnO<sub>2</sub>).

Каталітичне окиснення барвника, очевидно, супроводжується процесами адсорбції–десорбції на поверхні твердого каталізатора. Можна допустити, що першою стадією реакції є адсорбція H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхні композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>), причому відбувається розпад пероксиду на вільні радикальні частинки HOО\*, або HO\*, а також OO\*<sup>•</sup> (рівняння 2–5 на схемі). Утворені вільні радикали HO\* володіють високою окисною здатністю й зумовлюють перетворення адсорбованих молекул барвника MO до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O тощо продуктів (рівн. 6 на схемі) [14]. Одержані під час розкладу MO невеликі молекули продуктів реакцій можуть швидко дифундувати від поверхні твердого каталізатора шляхом десорбції, звільняючи місце для нових каталітичних процесів.

Гіпотетична схема каталітичного окиснення барвника у присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> та каталізатора (ПАН–MnO<sub>2</sub>)



Під час утворення композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>) оксид марганцю додатково до основної ролі окисника аніліну може адсорбувати протони й аніони кислот, наприклад, Cl<sup>-</sup> чи SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, за наявності яких відбувається синтез поліаніліну, що приводить до часткової компенсації позитивних надлишкових зарядів, сформованих у шарах ПАН.

У процесі полімеризації аніліну перетворення MnO<sub>2</sub> в MnOOH може зменшувати вклад оксиду мангану в реакції окиснення барвників за участю H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Натомість у випадку композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>) за наявності редокс-активних макромолекул поліаніліну зростає роль ПАН у механізмах реакцій за участю вільних радикалів (рівняння 8–11 на схемі).

Тут (ПАН)<sub>ox</sub> та (ПАН)<sub>red</sub> відповідають формам полімеру у вигляді емеральдинової солі та емеральдинової основи. Очевидно, першим етапом реакції є адсорбція H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на окиснених ділянках поліаніліну (8), що супроводжується наступним відновленням (ПАН)<sub>ox</sub> за допомогою H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до радикальних частинок HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (9). Сформовані радикали атакують молекули барвника (10), перетворюючи їх у продукти реакції. Добре відоме перетворення емеральдинових форм поліаніліну може відбутися шляхом протонування (рівняння 11 відображає регенерацію окисненої форми ПАН).

Очевидно, що завдяки розглянутим явищам, які наявні у вивченні каталітичних властивостей композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>), константи швидкості каталітичного знебарвлення МО для композита і вихідного оксиду мангану мають числові значення майже одного порядку (таблиця) з поправкою на дифузійні обмеження у випадку інкапсуляції MnO<sub>2</sub> поліаніліновою матрицею в композиті. Тому синтезований композит (ПАН–MnO<sub>2</sub>) можна застосовувати для каталітичної активації процесу пероксидної деколоризації органічних барвників. Цілком ймовірно, що, змінюючи співвідношення компонентів у складі композита, можна регулювати швидкість досліджуваної каталітичної реакції.

1. *Chen C., Ma W., Zhao J.* Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39(11). P. 4206–4219. DOI: <https://doi.org/10.1039/b921692h>
2. *Yu C. L., Yang K., Xie Y., Fan Q. Z., Yu J. C., Shu Q., Wang C. Y.* Novel hollow Pt-ZnO nanocomposite microspheres with hierarchical structure and enhanced photocatalytic activity and stability // *Nanoscale.* 2013. Vol. 5. P. 2142–2151. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2NR33595F>
3. *Mo J. H., Lee Y. H., Kim J., Jeong J. Y., Jegal J.* Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse // *Dyes Pigments.* 2008. Vol. 76 (2). P. 429–434. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.007>
4. *Lau W. J., Ismail A. F.* Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control: A review // *Desalination.* 2009. Vol. 245. P. 321–348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.058>
5. *Scott K.* Process intensification: An electrochemical perspective // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018. Vol. 81. Part 1. P. 1406–1426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.189>
6. *Malik P. K., Saha S. K.* Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst // *Separation and Purification Technology.* 2003. Vol. 31, No. 3. P. 241–250. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00200-9)
7. *Nunez L., Garcia-Hortal J. A., Torrades F.* Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes // *Dyes and Pigments.* 2007. Vol. 75, No. 3. P. 647–652. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.014>
8. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003. Vol. 193. P. 109–120. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00477-6)
9. *Ai Z., Zhang L., Kong F., Liu H., Xing W., Qiu J.* Microwave-assisted green synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoplates with environmental catalytic activity // *2008. Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 111. 162–167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.043>
10. *Zhang W. X., Yang Z. H., Wang X., Zhang Y. C., Wen X. G., Yang S. H.* Large-scale synthesis of β-MnO<sub>2</sub> nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 408–412. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.12.008>

11. *Ballav N.* High-conducting polyaniline via oxidative polymerization of aniline by  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 3257–3260.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.042>
12. *Shu H. Y., Chang M. C.* Decolorization effects of six azo dyes by  $\text{O}_3$ , UV/ $\text{O}_3$  and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes // *Dyes Pigments.* 2005. Vol. 65. P. 25–31.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.014>
13. *Kusic H., Koprivanac N., Srsan L.* Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: a kinetic study // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2006. P. 195–202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.11.024>
14. *Gemeay A. H., El-Sharkawy R. G., Mansour I. A., Zaki A. B.* Catalytic activity of polyaniline/ $\text{MnO}_2$  composites towards the oxidative decolorization of organic dyes // *Appl. Catal.* 2008. Vol. 80 B. P. 106–115.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.014>
16. *Souza Br. S., Moreira F. C., Dezotti M. W. C., Vilar V. J. P., Boaventura R. A. R.* Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater // *Catal. Today.* 2013. Vol. 209. P. 201–208.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.037>
17. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003. Vol. 193. P. 109–120.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00477-6)
18. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Kinetics of the oxidative degradation of thionine dye by hydrogen peroxide catalyzed by supported transition metal ions complexes // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. Vol. 79, No. 1. P. 85–96.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.917>
19. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Catalytic effect of supported metal ion complexes on the induced oxidative degradation of pyrocatechol violet by hydrogen peroxide // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 263 (1). P. 228–236. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00134-6)
20. *Fung P. C., Sin K. M., Tsui S. M.* Decolorisation and degradation kinetics of reactive dye wastewater by a UV/ultrasonic/peroxide system // *J. Soc. Dyes Colorist.* 2000. Vol. 116. P. 170. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2000.tb00036.x>
21. *Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.* Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids // *Eur. Polym. J.* 2005. Vol. 41. P. 2575.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.030>
22. *Ballav N., Biswas M.* Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with  $\text{MoO}_3$  // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 514–517.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.026>



## CATALYTICAL PROPERTIES OF THE POLYANILYLIN-MnO<sub>2</sub> COMPOSITE IN ORGANIC DYE DECOLORATION REACTIONS

**B. Ostapovych, Ja. Kovalyshyn**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: bohdan.ostapovych@lnu.edu.ua*

This work is devoted to the study of the regularities of the oxidation reactions of the dye (methyl orange) using hydrogen peroxide in the presence of a heterogeneous catalyst (PAN–MnO<sub>2</sub> composite), which we synthesized to increase the speed of the specified chemical reaction.

When added to the reaction mixture containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic dye, the catalyst, which is a composite of the conjugated polymer and the transition metal oxide, can generate hydroxyl radicals, which are powerful oxidizing agents. This allows for higher rates of the dye bleaching reaction to be achieved compared to those occurring when using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> without a catalyst.

The polyaniline–MnO<sub>2</sub> composite was synthesized by the method of oxidative polycondensation of aniline under the action of MnO<sub>2</sub>, which was dispersed in 100 ml of 1.15 mol/l aqueous sulfuric acid, the reaction was carried out at a ratio of MnO<sub>2</sub>: An = 1:1.

In the infrared spectrum of the polyaniline–MnO<sub>2</sub> composite, a wide range of absorption peaks between 500 and 800 cm<sup>-1</sup>, which are related to the vibrations of Mn–O atoms in MnO<sub>6</sub> octahedra, are observed; the peaks at 1 300 and 1 243 cm<sup>-1</sup> belong to the C–N valence vibrations for the benzoid form (secondary aromatic amine), and the peak at 1 142–1 153 cm<sup>-1</sup> belongs to the quinoid form of the doped PAN, the peak at 800 cm<sup>-1</sup> refers to the vibrations of atoms in the C–C and C–H groups of the benzoid form. An intermolecular interaction appears to occur between the polyaniline quinoid and benzoid groups and Mn–O, which are part of the composite.

We have studied the catalytic properties of the composite (PAN–MnO<sub>2</sub>) and the original manganese oxide in the decolorization reactions of the MO dye under the action of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. It has been shown that in the presence of manganese oxide, the oxidation of MO occurs faster than during the action of the composite (PAN–MnO<sub>2</sub>). The catalytic reaction constant in the first case has a relatively higher numerical value ( $1.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $0.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , respectively).

*Keywords:* polyaniline, composite, MnO<sub>2</sub>, catalysis, methyl orange.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019  
Прийнята до друку 19.02.2020