

УДК 544.47+541.64+541.128/.128.5

## КІНЕТИКА ПЕРОКСИДНОГО ЗНЕБАРВЛЕННЯ АЗОРУБІНУ ЗА НАЯВНОСТІ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН–МАНГАН ОКСИД(IV)

**Б. Остапович\*, Я. Ковалишин, А. Харків**

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

Очистка водних екологічних систем від залишків синтетичних барвників, які використовують у текстильній та поліграфічній промисловості, є актуальною проблемою сьогодення. Дослідники успішно вивчають можливості застосування реактивів Фентона і Раффа для знебарвлення водних розчинів барвників, пропонуючи різні сполуки перехідних металів, іони яких можуть слугувати каталізаторами процесу розкладання  $H_2O_2$  до радикалів  $HO\cdot$ , які є потужними окиснювачами. Однак відокремлення таких гомогенних каталізаторів після роботи з промисловими барвниками в процесі очищення є технічно й економічно недоцільним, тому виникає потреба у нерозчинних твердих каталізаторах із високою адсорбційною здатністю, наприклад, у вигляді полімерних композитів поліанілін– $MnO_2$  (ПАН– $MnO_2$ ). Твердофазний каталізатор із адсорбованими продуктами знебарвлення може бути легко відділений від водного розчину методом фільтрації.

Досліджено кінетику пероксидного знебарвлення синтетичного барвника азорубіну за наявності адсорбуючого агента – поліаніліну, який застосовували у вигляді його композита з оксидом мангану (IV), каталітична дія  $MnO_2$  обумовлює розпад пероксиду до радикалів  $HO\cdot$ , окиснення за їхньою участю молекул барвника і утворення безбарвних продуктів.

Композит поліанілін– $MnO_2$  синтезували методом окиснювальної поліконденсації за уведення аніліну в реакційну посудину, яка містить певну кількість  $MnO_2$ , диспергованого у водному розчині сульфатної кислоти, мольне співвідношення  $MnO_2$ : АН = 1:3.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що до складу композита поліанілін– $MnO_2$  входять поліанілінові хіноїдні і бензоїдні групи та  $Mn-O$  групи, між якими, очевидно, виникає міжмолекулярна взаємодія. Адсорбційні піки поглинання між 500 і 800  $cm^{-1}$  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  $C-N$  валентних коливань бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при 1 142–1 153  $cm^{-1}$  належить до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 – до коливань атомів у зв'язках  $C-C$  і  $C-H$  бензоїдної форми.

Методом УФ-спектроскопії досліджено кінетику пероксидного обезбарвлення розчину барвника за наявності однакових кількостей синтезованого композита (ПАН– $MnO_2$ ) або механічних сумішей вихідного оксиду мангану із чистим поліаніліном (ПАН+ $MnO_2$ ).

Показано, що константи швидкостей каталітичного знебарвлення АЗР пероксидом водню для композита (ПАН– $MnO_2$ ) і механічних сумішей (ПАН+ $MnO_2$ ) мають числові значення одного порядку ( $\approx 10^{-5} c^{-1}$ ),  $T=20 C$ .

Збільшення вмісту ПАН у складі механічної суміші від ( $MnO_2$ :ПАН = 1:3;  $k_0=6,67 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ) до ( $MnO_2$ :ПАН = 1:30;  $k_0 = 8,17 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ) призводить до деякого зростання константи швидкості реакції обезбарвлення азорубіну, проте у випадку синтезованого композита ( $MnO_2$ :ПАН = 1:3;  $k_0 = 3,17 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ) ефективність каталізу зменшується, очевидно, обмежується доступ до каталітичних центрів на поверхні частинок оксиду мангану внаслідок їхньої інкапсуляції поліаніліновою матрицею під час синтезу композита.

*Ключові слова:* поліанілін, композит,  $MnO_2$ , каталіз, азорубін

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.275>

## 1. Вступ

Синтетичні органічні барвники широко використовують для потреб людини у текстильній та поліграфічній промисловості, проте їхня стійкість до біологічного розкладу та розчинність у воді створюють потребу очистки водних екосистем [1, 2], що може бути досягнуто такими методами, як мембранна фільтрація, коагуляція-флокуляція, хімічне осадження, адсорбція, окиснювальна деградація [3–8]. Серед перелічених найефективнішим методом залишається адсорбція завдяки простоті очистки, гнучкості та економічності.

Сьогодні багато дослідників займаються розробкою альтернативних до активованого вугілля адсорбуючих матеріалів, охоплюючи побічні продукти сільського господарства, природні глини та полімери [9–12], які становлять унікальний клас адсорбентів завдяки їхній пористій структурі, здатності до зв'язування, високої адсорбційної здатності та хорошій механічній, хімічній та термічній стабільності [13].

Найстійкішим у природньому середовищі серед спряжених полімерів є поліанілін та його аналоги. З цієї причини використанню ПАН та композитів спряжених полімерів як адсорбуючих матеріалів поряд із окиснювальною деградацією барвників для очищення водних ресурсів підприємств останніми роками приділяють значну увагу [14–16].

Отже, ми дослідили кінетику пероксидного знебарвлення синтетичного барвника азорубіну за наявності адсорбуючого агента – поліаніліну, який застосовували у вигляді композиту з оксидом мангану (IV). Внаслідок перебігу каталізованої з допомогою (ПАН– $MnO_2$ ) реакції розпаду пероксиду утворюються радикали  $HO\cdot$ , із участю яких відбуваються процеси окиснення і знебарвлення молекул барвника, а адсорбовані на поверхні твердої фази композиту продукти перетворень можуть бути виділені із розчину фільтруванням.

## 2. Матеріали та методика експерименту

### *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 азорубін (АЗР): загальна формула  $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$  (динатрій 4-гідрокси-3-(4-сульфонато-1-нафтилазо)-1-нафталінсульфонат).

### *Методика синтезу композита поліанілін– $MnO_2$*

Композит поліанілін– $MnO_2$  готували шляхом уведення аніліну (Ан) в реакційну посудину, яка містить 2 г  $MnO_2$  диспергованого в 100 мл 1,15 моль/л водного розчину сульфатної кислоти, співвідношення Ан: $MnO_2$  = 1:3 моль. Полімеризацію аніліну проводили за температури 20 °С, після додавання компонентів 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, щоб вимити кислоту, і сушили під вакуумом при 50 °С 12 год.

Для порівняння властивостей композита і поліаніліну синтезували ПАН окиснювальною поліконденсацією під дією амоній пероксидисульфату в аналогічних умовах із одержанням композита.

#### *Методи дослідження властивостей речовин*

Будову композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>) досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії, спектрофотометр Spesord-M80. Зміну концентрації азорубіну в процесі окиснення оцінювали методом вимірювання оптичної густини розчинів за допомогою УФ спектрофотометра Spesord-M40 за однакових швидкостей розгортки спектра. Результати досліджень, подані на рис. 2–4, одержано за таких умов: концентрація АЗР =  $0,5 \times 10^{-4}$  моль/л; каталізатор = 2 г/л; мольне співвідношення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/АЗР = 100/1. рН = 6,95, T = 20°C.

### **3. Результати досліджень та їх обговорення**

У ІЧ-спектрі композита (рис. 1) поліанілін–MnO<sub>2</sub>, простежується широкий діапазон абсорбційних піків між 500 і 800 см<sup>-1</sup>, які належать до коливань атомів Mn–O в октаедрах MnO<sub>6</sub>, валентні коливання для хіноїдної і бензоїдної форм ПАН проявляються при 1 575 і 1 495 см<sup>-1</sup>, піки при 1 300 і 1 243 см<sup>-1</sup> належать до C–N валентного коливання для бензоїдної форми (вторинний ароматичний амін), а пік при 1 142–1 153 см<sup>-1</sup> – до хіноїдної форми допованого ПАН, пік при 800 см<sup>-1</sup> – 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.

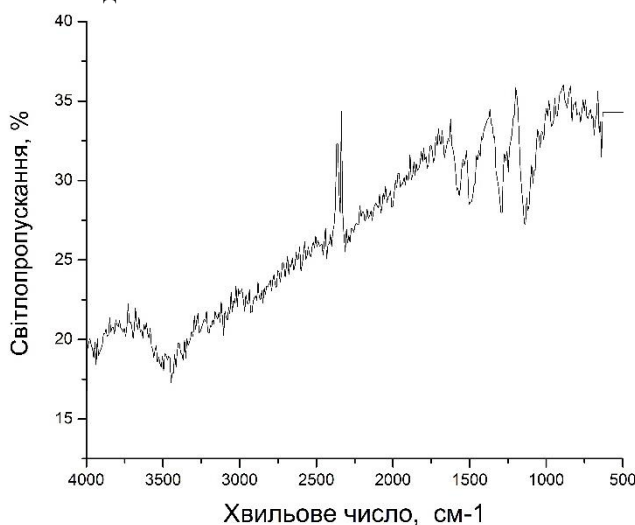


Рис. 1. ІЧ-спектр композита поліанілін–MnO<sub>2</sub>  
Fig. 1. IR-spectrum of polyaniline–MnO<sub>2</sub> composite

Реакцію окиснення АЗР (20 °С) проводили в умовах псевдо-першого порядку стосовно концентрації барвника, де початкова концентрація пероксиду водню [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] була принаймі в 100 разів більша від концентрації досліджуваного барвника. У реакційну посудину поміщали розчин АЗР, наважку каталізатора і відповідну кількість H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Через певні проміжки часу вимірювали оптичну густину проби у кюветі УФ спектрофотометра Spesord-M40 за довжини хвилі 515 нм, яка відповідає

максимуму характеристичної смуги поглинання азорубіну у видимій області спектра. Кінетичні криві, які відображають зміну концентрації барвника (оптична густина) під час окиснювальної деколоризації під дією композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>) або модельних механічних сумішей (ПАН+MnO<sub>2</sub>), показано на рисунку 2, а–4, а).

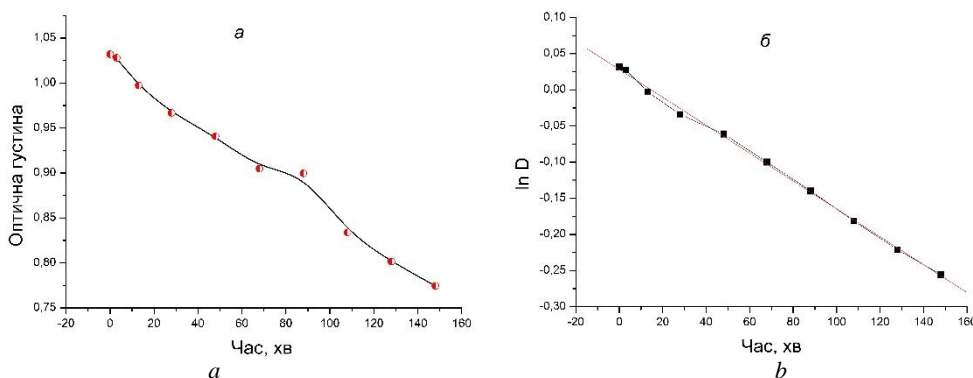


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину азорубіну від часу окиснювальної деколоризації (а) та визначення константи швидкості реакції (б).

Реакційна суміш [Барвник АЗР + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + композит (MnO<sub>2</sub>: ПАН = 1:3)]

Fig. 2. Dependence of the optical density of azorubin solution on the time of oxidative decolorization (a) and determination of the reaction rate constant (b).

Reaction mixture [Dye AZR + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + composite (MnO<sub>2</sub>: PAN = 1:3)]. Concentration of AZR =  $0,5 \times 10^{-4}$  mol/l; catalyst = 2 g/l; the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AZR = 100/1. pH = 6,95. T = 20 °C

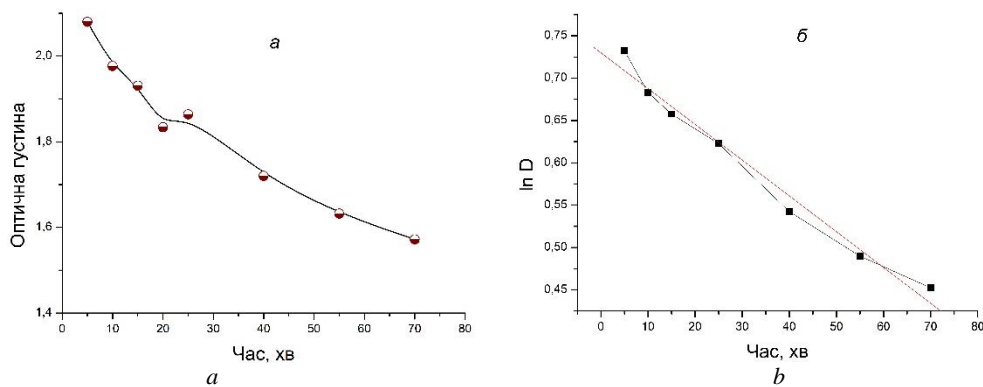


Рис. 3. Залежність оптичної густини розчину азорубіну від часу окиснювальної деколоризації (а) та визначення константи швидкості реакції (б).

Реакційна суміш [Барвник АЗР + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + суміш (MnO<sub>2</sub>: ПАН = 1:3)]

Fig. 3. Dependence of the optical density of azorubin solution on the time of oxidative decolorization (a) and determination of the reaction rate constant (b).

Reaction mixture [Dye AZR + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + mixture (MnO<sub>2</sub>: PAN = 1: 3)]. Concentration of AZR =  $0,5 \times 10^{-4}$  mol/l; catalyst = 2 g/l; the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AZR = 100/1. pH = 6,95. T = 20 °C

На основі напівлогарифмічних залежностей оптичної густини реакційної суміші від часу визначено константи швидкостей  $k_0$  за наявності композита та механічних сумішей поліаніліну із MnO<sub>2</sub> (рис. 2, б–4, б). Умови проведення та константи швидкостей досліджених реакцій подано в таблиці.

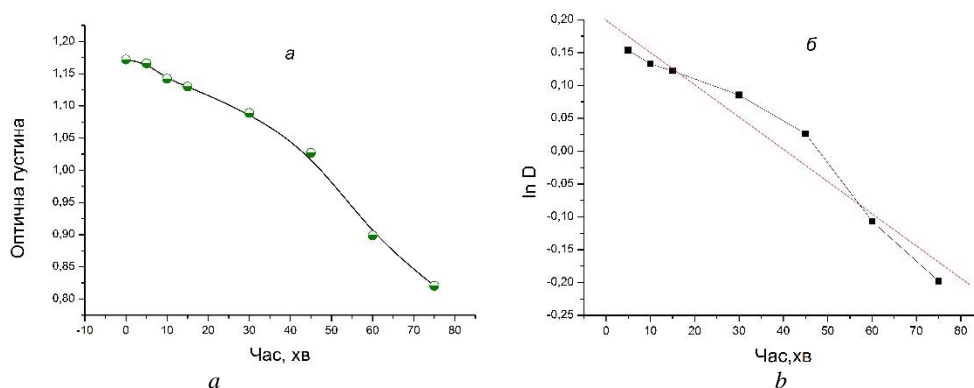


Рис. 4. Залежність оптичної густини розчину азорубіну від часу окиснювальної деколоризації (а) та визначення константи швидкості реакції (б).

Реакційна суміш [Барвник АЗР + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + суміш (MnO<sub>2</sub>: ПАн = 1:30)]

Fig. 4. Dependence of the optical density of azorubin solution on the time of oxidative decolorization (a) and determination of the reaction rate constant (b).

Reaction mixture [Dye AZR + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + mixture (MnO<sub>2</sub>: PAN = 1:30)]. Concentration of AZR = 0,5 × 10<sup>-4</sup> mol/l; catalyst = 2 g/l; the molar ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AZR = 100/1. pH= 6,95. T = 20 °C

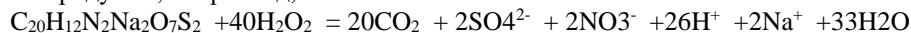
Каталітичне окиснення барвника, очевидно, супроводжується процесами адсорбції– десорбції на поверхні твердого каталізатора. Можна допустити, що першою стадією реакції є адсорбція H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхні композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>), де і відбувається розпад пероксиду на вільні радикальні частинки НОО\*, або НО\*, а також ОО\*.

Константи швидкостей каталітичного розкладу барвника азорубіну. T = 20 C

Rate constants of catalytic decomposition of azorubin dye. T = 20 C

Склад реакційної суміші	Константа швидкості розкладу АЗР, с <sup>-1</sup>
Барвник АЗР + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + [суміш MnO <sub>2</sub> : ПАн= 1:30]	8,17 10 <sup>-5</sup>
Барвник АЗР + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + [композит MnO <sub>2</sub> : ПАн =1:3]	3,17 10 <sup>-5</sup>
Барвник АЗР + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + [суміш MnO <sub>2</sub> : ПАн = 1:3]	6,67 10 <sup>-5</sup>

Утворені вільні радикали НО\* володіють високою окисною здатністю і зумовлюють перетворення адсорбованих молекул барвника АЗР до СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О та інших продуктів, наприклад, гіпотетично:



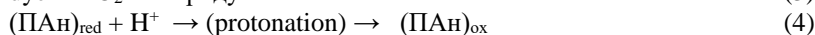
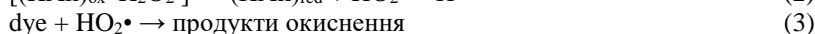
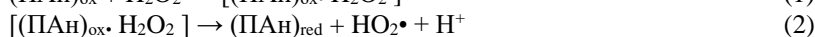
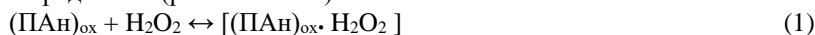
Одержані під час розкладу АЗР продукти реакцій можуть швидко дифундувати від поверхні твердого каталізатора шляхом десорбції, звільняючи місце для нових каталітичних актів.

#### 4. Висновки

Експериментально показано, що константи швидкості каталітичного знебарвлення АЗР для композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>) і механічних сумішей (ПАН+MnO<sub>2</sub>) мають числові значення одного порядку з поправкою на, очевидно, дифузійні обмеження у випадку інкапсуляції MnO<sub>2</sub> поліаніліновою матрицею в композиті, внаслідок чого обмежується доступ до каталітичних центрів на поверхні частинок оксиду мангану.

Відповідно до даних, поданих в таблиці, можна зробити висновок, що збільшення вмісту ПАН у складі каталітичної суміші призводить до зростання константи швидкості реакції обезбарвлення азорубіну.

Можна припустити, що у випадку механічної суміші (ПАН+MnO<sub>2</sub>) за наявності редокс-активних макромолекул поліаніліну зростає роль ПАН у механізмах реакцій за участю вільних радикалів (рівн. на схемі):



На поданій схемі (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 (1), 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>• (2). Сформовані радикали атакують молекули барвника (3), перетворюючи їх у продукти реакції.

Одержані дані підтверджують припущення, що, змінюючи співвідношення компонентів у складі синтезованого композита, можна регулювати швидкість досліджуваної каталітичної реакції. Для досконалого вивчення механізму досліджуваних процесів наступним кроком є встановлення вкладу наявних поліанілінових редокс-груп у каталітичний процес обезбарвлення азорубіну пероксидом водню, яке має місце у застосуванні композита (ПАН–MnO<sub>2</sub>), коли доступ до активних центрів MnO<sub>2</sub> обмежений унаслідок взаємодії із полімерною матрицею під час синтезу композита.

1. *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>
2. *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>
3. *Ali I.* New generation adsorbents for water treatment // *Rev. Chem*. 2012. Vol. 112. P. 5073–5091. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr300133d>
4. *Liu M., Chen Q., Lu K.* High efficient removal of dyes from aqueous solution through nanofiltration using diethanolamine-modified polyamide thin-film composite membrane // *Sep. Purif. Technol. Chem*. 2017. Vol. 173. P. 135–143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.023>
5. *Ali I., Asim M., Khan T. A.* Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater // *J. Environ. Manag. Chem*. 2012. Vol. 113. P. 170–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>
6. *Ding J., Yang Z., He C.* UiO-66 (Zr) coupled with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation // *J. Colloid Interface Sci. Chem*. 2017. Vol. 497. P. 126–133. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.060>

7. *Ali I., Gupta V.* Advances in water treatment by adsorption technology // *Nat. Protoc. Chem.* 2006. Vol.1. P. 2661. DOI: <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
8. *Dellamatrice M. P., Silva-Stenico M. E., Moraes L. A. B.* Degradation of textile dyes by cyanobacteria // *Braz. J. Microbiol. Chem.* 2017. Vol. 48. P. 25–31.
9. *Georgin J., Marques B. S., Peres E. C.* Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk // *Water Science & Technology.* 2018. Vol. 77. P. 1612–1621. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2018.041>
10. *Shakoor S., Nasar A.* Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2016. Vol. 66. P. 154–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.009>
11. *Ghosh D., Bhattacharyya K. G.* Adsorption of methylene blue on kaolinite // *Applied Clay Science.* 2002. Vol. 20. P. 295–300. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3)
12. *Abidi N., Duplay J., Jada A.* Toward the understanding of the treatment of textile industries' effluents by clay: adsorption of anionic dye on kaolinite // *Arabian Journal of Geosciences.* 2017. Vol. 10. P. 373. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3161-3>
13. *Pan B., Zhang W.* Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters // *Chemical Engineering Journal.* 2009. Vol. 151. P. 19–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036>
14. *Saad M., Tahir H., Khan J.* Synthesis of polyaniline nanoparticles and their application for the removal of Crystal Violet dye by ultrasonicated adsorption process based on Response Surface Methodology // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2017. Vol. 34. P. 600–608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.022>
15. *Ayad M. M., El-Nasr A. A.* Adsorption of cationic dye (methylene blue) from water using polyaniline nanotubes base // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. P. 14377–14383. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp103780w>
16. *Tanzifi M., Hosseini S. H., Kiadehi A. D.* Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: kinetic, isotherm and thermodynamic studies // *Journal of Molecular Liquids.* 2017. Vol. 244. P. 189–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.122>

#### **KINETICS OF PEROXIDE BLEACHING OF AZORUBIN IN THE PRESENCE OF POLYANILINE-MANGANE OXIDE COMPOSITE (IV)**

**B. Ostapovych\*, Ja. Kovalyshyn, A. Charkiv**

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

Purification of aquatic ecological systems from residues of synthetic dyes used in the textile and printing industry is an urgent problem. Researchers are successfully studying the possibilities of using Fenton and Raff reagents to decolorize aqueous solutions of dyes, they offer various compounds of metals with variable valence, whose ions can serve as catalysts for the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to HO• radicals, which are powerful oxidants. However, the separation of such homogeneous

catalysts after interaction with industrial dyes is technically and economically impractical, so there is a need to create insoluble solid catalysts with high adsorption capacity, as exemplified by polymer composites polyaniline -  $\text{MnO}_2$ . After the process of purification of water from the dye residues, the solid phase catalyst together with the adsorbed purification products is removed by filtration.

We investigated the kinetics of oxidative decolorization of the synthetic dye azorubin in the presence of an adsorbent agent–polyaniline, which was used in the form of its composite with manganese (IV) oxide. The catalytic action of  $\text{MnO}_2$  causes the decomposition of hydrogen peroxide to  $\text{HO}\cdot$  radicals, with their participation the oxidation of dye molecules takes place, products that have almost no color are formed.

The polyaniline– $\text{MnO}_2$  composite was synthesized by oxidative polycondensation by adding aniline to a reaction vessel containing a certain amount of  $\text{MnO}_2$  powder, which was ground in an aqueous solution of sulfuric acid, the molar ratio of  $\text{MnO}_2:\text{An} = 1:3$ .

Infrared spectroscopy showed that the composition of the polyaniline– $\text{MnO}_2$  composite includes quinoid and benzoid groups of polyaniline and groups of atoms ( $\text{Mn}-\text{O}$ ). A number of adsorption peaks between  $500$  and  $800\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the oscillations of  $\text{Mn}-\text{O}$  atoms in  $\text{MnO}_6$  octahedra, valence oscillations for quinoid and benzoid forms of PAN are traced at  $1575$  and  $1495\text{ cm}^{-1}$ , peaks at  $1300$  and  $1243\text{ cm}^{-1}$  belong to  $\text{C}-\text{N}$  valence oscillations of the benzoid form (secondary aromatic amine), and the peak at  $1142-1153\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the quinoid form of doped PAN, the peak at  $800$  – to the oscillations of atoms in the  $\text{C}-\text{C}$  and  $\text{C}-\text{H}$  bonds of the benzoid form of polyaniline.

The kinetics of oxidative decolorization of the dye solution in the presence of equal amounts of the synthesized composite ( $\text{PAN}-\text{MnO}_2$ ) or mechanical mixtures of the original manganese oxide with pure polyaniline ( $\text{PAN}+\text{MnO}_2$ ) was studied by UV spectroscopy.

It is shown that the rate constants of catalytic decolorization of azorubin with hydrogen peroxide ( $T = 20\text{ C}$ ) when using such catalysts have numerical values of the same order ( $\approx 10^{-5}\text{ c}^{-1}$ ).

Increasing the content of PAN in the mechanical mixture from ( $\text{MnO}_2:\text{PAN} = 1:3$ ;  $k_1 = 6,67 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ) to ( $\text{MnO}_2:\text{PAN} = 1:30$ ;  $k_2 = 8,17 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ) leads to some increase in the rate constant of azorubin decolorization reaction, however, in the case of the synthesized composite ( $\text{MnO}_2:\text{PAN} = 1:3$ ;  $k_3 = 3,17 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ ) the catalysis efficiency decreases. This fact can be explained by the restriction of access of reagents to the catalytic centers on the surface of manganese oxide particles during the encapsulation of  $\text{MnO}_2$  inside the polyaniline matrix during the synthesis of the composite.

*Keywords:* polyaniline, composite,  $\text{MnO}_2$ , catalysis, dye azorubin

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2020

Прийнята до друку 18.05.2021