

УДК 544.47+541.64+541.128/.128.5

## ЕФЕКТИВНІСТЬ АДСОРБЦІЇ АЗОРУБІНУ НА ПОЛІАНІЛІНОВОМУ АДСОРБЕНТІ

**Б. Остапович, Я. Ковалишин, Н. Шкроміда**

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

Полімерні адсорбенти на основі композитів спряжених полімерів (поліанілін, поліпірол) демонструють дуже добрі показники адсорбційної здатності у застосуванні для добування з водних середовищ іонів благородних металів, для видалення катіонів важких металів і різних аніонів, а також для очистки води від синтетичних органічних барвників, які характеризуються доброю розчинністю у воді та стійкістю до природного біологічного розкладу.

Синтезовано зразки порошкоподібного поліаніліну (ПАН) за окиснювальної поліконденсації аніліну під дією пероксидисульфату амонію та досліджено процеси адсорбції синтетичного барвника на поверхні полімеру із водних розчинів на прикладі азорубіну, що має практичне значення для очистки водних ресурсів підприємств текстильної і лакофарбової промисловості.

Методом УФ-спектроскопії виміряно інтенсивність піків характеристичних смуг поглинання розчинів азорубіну в умовах рівноважної адсорбції барвника на макромолекулярних ланцюгах поліаніліну за зміни маси адсорбенту у досліджуваних системах. Зміну концентрації азорубіну в процесі адсорбції оцінювали методом вимірювання оптичної густини розчинів за допомогою УФ спектрофотометра Specord M40.

Показано, що зі збільшенням наважки адсорбенту (ПАН) у складі вихідних розчинів азорубіну простежується зменшення інтенсивності поглинання характеристичної смуги барвника в УФ-області ( $\lambda \approx 515$  нм), що, очевидно, пов'язано зі збільшенням величини рівноважної адсорбції азорубіну із його водного розчину на порошок поліаніліну.

Показано, що ефективність адсорбції аніонного барвника зростає до 90 % за збільшення маси поліаніліну в адсорбційній суміші від 0,005 до 0,1 гр, що можна пояснити вкладом міжмолекулярних взаємодій між функціональними групами адс УДК орбента і субстрату. Деяке зменшення інтенсивності кольору розчинів азорубіну також може бути обумовлено участю редокс-груп макромолекул поліаніліну і кисню повітря у процесах окиснення адсорбованого барвника та утворення внаслідок цього безбарвних продуктів реакції.

*Ключові слова:* поліанілін, барвник, адсорбція, азорубін.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.281>

### 1. Вступ

Для очищення водних ресурсів підприємств текстильної та поліграфічної промисловості від синтетичних органічних барвників, які характеризуються доброю розчинністю у воді та стійкістю до біологічного розкладу [1, 2], останніми роками приділяють значну увагу використанню полімерних адсорбентів, зокрема ПАН та композитів на основі спряжених полімерів як адсорбуючих матеріалів [3–5].

Адсорбція та фотокаталітичний розклад барвника в літературі зазвичай трактується як окремі явища, проте вони, очевидно, чітко пов'язані. Для ефективного фотокаталізу потрібна адсорбція барвника на активних центрах каталізатора. Тому важливим напрямом досліджень є вивчення взаємодії між органічними адсорбентами та органічними барвниками, урахуваючи подібність їхніх молекулярних структур.

Такі взаємодії проявляються у трьох напрямках: впливу барвників на одержання спряжених провідних полімерів; адсорбції барвників на провідних полімерах; фотокаталітичного розкладу барвників з використанням спряжених полімерів, зокрема поліаніліну та поліпіролу.

Поряд із адсорбцією органічних барвників ПАн та поліпірол використовують для видалення з водних середовищ іонів благородних металів, катіонів важких металів та різних аніонів. Тому їхня роль у застосуванні для очистки води має перспективу подальшого розвитку і може бути набагато ширшою. Очікується, що електричні властивості поліаніліну, такі як провідність та окиснювально-відновна електроактивність, можна використовувати в майбутньому для контролю явищ адсорбції/десорбції.

Мета нашої статті – вивчення адсорбційних процесів, які відбуваються під час додавання поліаніліну (адсорбент) до вихідного водного розчину барвника азорубіну (АЗР) (субстрат), оцінка ефективності адсорбції та інтенсивності деколоризації барвника за збільшення відносного вмісту адсорбенту у гетерогенній системі в умовах рівноважної адсорбції.

## **2. Матеріали та методика експерименту**

### *Вихідні речовини та матеріали*

Для синтезу поліаніліну використовували такі реактиви: анілін (Ан) – “Aldrich”; розчини сульфатної кислоти ( $H_2SO_4$ ) – із фіксаналів виробництва Черкаського державного заводу хімічних реактивів. 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 поліаніліну*

Поліанілін синтезували за видозміненою методикою [6].

Для отримання поліанілінового адсорбенту до 25 мл дистильованої води додавали 2,5 г окиснювача (пероксодисульфат амонію) і перемішували магнітною мішалкою протягом 15 хв. Через 15 хв до розчину додавали 50 мл 2 М розчину сірчаної кислоти для досягнення кінцевого об'єму 100 мл. На наступному етапі до розчину по краплях додавали 1 мл анілінового мономера. Додаючи аніліновий мономер, стежать за зміною кольору розчину, що свідчить про початок полімеризації. Через 5 год кінцевий розчин фільтрували, тоді полімер промивали етанолом, кілька разів дистильованою водою та сушили під вакуумом за температури 40 °С.

#### *Методи дослідження властивостей речовин*

Будову синтезованого полімеру досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії, спектрофотометр Spereord-M80. Зміну концентрації азорубіну в процесі адсорбції оцінювали методом вимірювання оптичної густини розчинів за допомогою УФ-спектрофотометра Spereord-M40 за однакових швидкостей розгортки спектра.

Методика адсорбційних досліджень барвника

Розчини барвника готували за певних концентрацій, розбавляючи вихідний розчин, відповідно, в міру необхідності.

За калібрувальним графіком розраховують величину адсорбції барвника на поліаніліні. Ефективність адсорбції барвника розраховують таким рівнянням:

$$(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} 100 \quad (1)$$

де  $c_i$  та  $c_f$  (мг/л) – початкова концентрація барвника та після адсорбції, відповідно.

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

Для вивчення механізму пероксидного знебарвлення синтетичного барвника азорубіну за наявності адсорбуючого агента – поліаніліну, який часто застосовують у вигляді його композита з оксидом перехідного металу (наприклад, мангану (IV)) [7], важливим кроком є визначення вкладу наявних поліанілінових редокс-груп у каталітичний процес обезбарвлення азорубіну пероксидом водню, яке наявне у застосуванні композита (ПАН–MeO<sub>n</sub>), коли доступ до активних центрів MeO<sub>n</sub> обмежений, наприклад, унаслідок взаємодії із полімерною матрицею під час синтезу композита.

Взаємодію водного розчину азорубіну із порошкоподібним поліаніліном, яка супроводжується частковим знебарвленням барвника, вивчали методом УФ-спектроскопії, вимірюючи оптичну густину водних розчинів АЗР до і після адсорбції на зразках синтезованого ПАН.

Для цього у колбочки зі шліфами (≈150 мл) поміщали наважки синтезованого ПАН, тоді до кожної колбочки додавали 20 мл розчину барвника АЗР (0,05 г/1000 мл), закривали та перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом години. Суміші залишали до наступного дня для досягнення рівноважної адсорбції (20 год).

Кожну суміш фільтрували на воронці Бюхнера і визначали оптичну густину фільтрату, яку порівнювали із вихідним розчином АЗР.

Фіксували значення оптичної густини у максимумі УФ-смуги поглинання барвника АЗР, яка є в околі 515 нм. Одержані спектри в області 400–900 нм приведено на рис. 1.

Із рис. 1 бачимо, що зі збільшенням наважки адсорбенту (ПАН) у складі вихідних розчинів азорубіну простежується зменшення інтенсивності поглинання характеристичної смуги барвника в УФ-області, що повинно бути пов'язано зі збільшенням величини рівноважної адсорбції АЗР із водного розчину на порошок, попередньо доданого в колбочку поліаніліну.

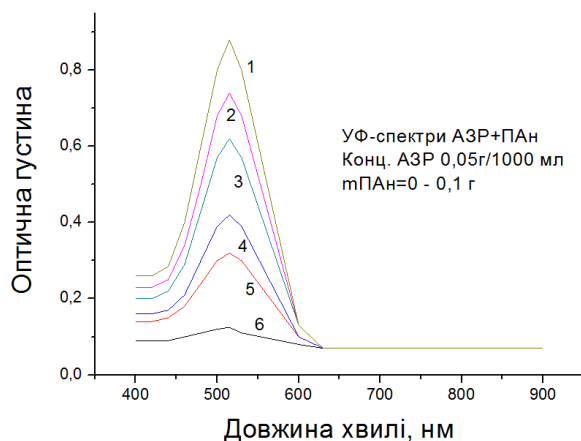


Рис. 1. УФ-спектри поглинання водних розчинів азорубіну після 20 год адсорбційних взаємодій із поліаніліном. Початкова концентрація АЗР 0,0001 моль/л. Об'єм розчину АЗР у кожній колбочці 20 мл. Маса адсорбента в суміші, г ПАН: 1 – без ПАН; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,05; 6 – 0,1. Товщина кювети 2 мм. рН розчинів (3,5–4,0). Т = 20 С

Fig. 1. UV absorption spectra of aqueous solutions of azorubine after 20 h of adsorption interactions with polyaniline. The initial concentration of AZR 0.0001 mol/l. The volume of AZR solution in each cone is 20 ml. Mass of adsorbent in the mixture, g PAN: 1 – without PAN; 2 – 0.005; 3 – 0.01; 4 – 0.02; 5 – 0.05; 6 – 0.1. The thickness of the cuvette is 2 mm. pH of solutions (3.5–4.0). T = 20 C

Оптичну густина досліджуваних розчинів після адсорбції подано у таблиці.

Зміна оптичної густини водних розчинів АЗР за зміни вмісту Пан, Т = 20 С.  
The change in the optical density of aqueous solutions of AZR  
with changes in the content of PAN, T = 20 C.

№ зразка	Наважка адсорбента (ПАН), г	Оптична густина після адсорбції $\lambda = 515$ нм	Конц. розчину АЗР, після адсорбції моль/л $\times 10^4$	Інтенсивність адсорбції $(C_0 - C_f)/C_0$ , %
0	–	0,4437	1,0	–
1	0,005	0,3754	0,86	14,06
2	0,01	0,3143	0,71	28,54
3	0,02	0,2108	0,45	54,62
4	0,05	0,1650	0,34	65,93
5	0,1	0,0647	0,096	90,43

У методиці проведення експерименту описано розрахунок ефективності адсорбції, яку визначали згідно із формулою (1).

Для розрахунку доданка  $C_f$  у формулі інтенсивності адсорбції потрібно було побудувати калібрувальний графік для визначення концентрації розчину азорубіну за даними виміряної оптичної густини у точці максимуму поглинання характеристичної смуги барвника ( $\lambda = 515$  нм) (рис. 2).

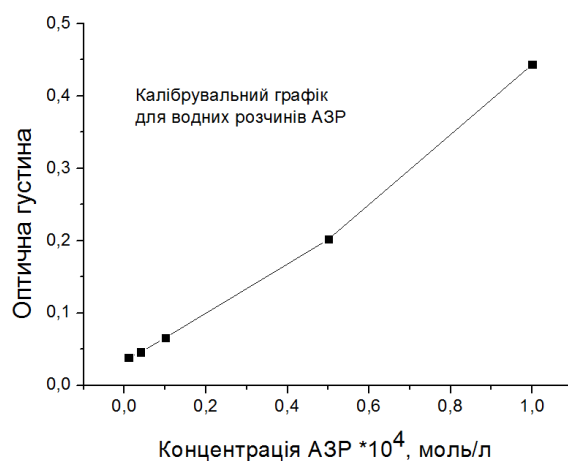


Рис. 2. Калібрувальний графік для визначення концентрації розчину азорубіну за оптичною густиною у точці максимуму поглинання характеристичної смуги барвника ( $\lambda = 515$  нм),  $T = 20$  °C  
 Fig. 2. Calibration graph to determine the concentration of azorubine solution by optical density at the point of maximum absorption of the characteristic dye band ( $\lambda = 515$  nm),  $T = 20$  °C

На основі даних таблиці будували гістограму інтенсивності адсорбції (рис. 3).

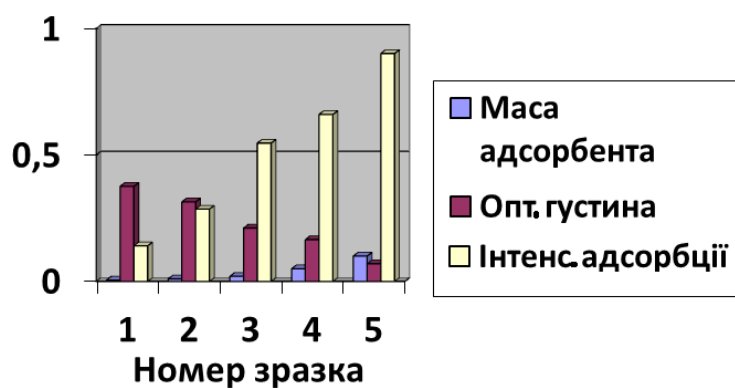


Рис. 3. Гістограма інтенсивності адсорбції  
 Fig. 3. Histogram of adsorption intensity

Аналіз поданих даних (рис. 3), свідчить про те, що зі збільшенням наважки адсорбенту (ПАН) у зразку ефективність адсорбції в системі (розчин азорубіну–поліанілін) закономірно зростає, причому оптична густина розчину барвника зменшується.

#### 4. Висновки

Методом УФ-спектроскопії виміряно інтенсивність характеристичних смуг поглинання розчинів азорубіну в умовах рівноважної адсорбції барвника на макромолекулярних ланцюгах поліаніліну за зміни маси адсорбенту у досліджуваних системах. Показано, що зі збільшенням наважки адсорбента (поліанілін) у зразку (розчин азорубіну–ПАН), ефективність адсорбції зростає, причому оптична густина розчину азорубіну зменшується.

Згідно із літературними даними, у системі азобарвник–поліанілін можливі взаємодії між функціональними групами барвника і адсорбенту, обумовлені, наприклад, міжмолекулярною взаємодією  $\pi$ - $\pi$  зв'язків ароматичних кілець азорубіну і поліаніліну [8]. Також існує висока ймовірність утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між атомами кисню ( $\text{SO}_3^-$ ) груп барвника та атомами водню аміногруп (N-H) поліаніліну, які здатні значно посилювати адсорбцію у цій системі. Можливою також є взаємодія між атомами сірки сульфогруп барвника й атомами азоту аміногруп поліаніліну типу взаємодії кислота Льюїса–основа Льюїса.

Розглянуті взаємодії можуть призводити до утворення нестійких комплексів полімер–барвник, причому, очевидно, полегшується взаємодія із киснем повітря, що обумовлює часткове окиснення АЗР, обезбарвлення розчину і зменшення його оптичної густини за розпаду комплексів.

У випадку утворення комплексу (ПАН–АЗР) за наявності редокс-активних макромолекул поліаніліну та кисню повітря можна гіпотетично прогнозувати прискорювальну роль ПАН у механізмі протікаючих окисно-відновних реакцій.

Очевидно, першим етапом взаємодії є адсорбція барвника на активних ділянках поліаніліну, утворення проміжних комплексів адсорбент–кисень–барвник, наступний розпад яких призводить до появи радикальних частинок. Утворені радикали атакують молекули барвника, перетворюючи їх у безбарвні або слабо забарвлені продукти реакції.

Серед факторів впливу на адсорбцію АЗР на поліаніліні залишається відкритим питання про вплив рН на ефективність адсорбції барвника [9], що потребує додаткових досліджень у майбутньому.

Відомо [10], наприклад, що покращена адсорбція аніонних барвників простежується на полімерних основах порівняно із протонуваними формами спряжених полімерів; оптимальну адсорбцію на поліанілінових нанотрубках для катіонного барвника відмічено при рН = 9, а для аніонного барвника – при рН = 5, тобто підвищену адсорбцію простежували за умов, коли дисоціація барвників була обмежена і вони були більш гідрофобними.

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. *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 // *Ultrason. Sonochemistry*. 2017. Vol. 34. P. 600–608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.022>
4. *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>
5. *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 // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 244. P. 189–200.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.122>
6. *Tanzifi M., Mansouri M., Heidarzadeh M., Gheibi K.* Study of the adsorption of Amido Black 10B dye from aqueous solution using polyaniline nano-adsorbent: kinetic and isotherm studies // *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2016. Vol. 1. P. 124–134. DOI: <http://dx.doi.org/10.7508/jwent.2016.02.006>
7. *Ostapovych B., Kovalyshyn Ya.* Catalytic properties of polyaniline-MnO<sub>2</sub> composite in decolorization reactions of organic dyes // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61, Pt. 2. P. 374–382. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.374> (in Ukrainian)
8. *Sharma V., Rekha P., Mohanty P.* Nanoporous hypercrosslinked polyaniline: An efficient adsorbent for the adsorptive removal of cationic and anionic dyes // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 222. P. 1091–1100.
9. *Baseri J. R., Palanisamy P. N., Sivakumar P.* Polyaniline nano composite for the adsorption of reactive dye from aqueous solutions: equilibrium and kinetic studies // *Asian J. Chem.* 2013. Vol. 25. P. 4145–4149.  
DOI: <https://doi.org/10.14233/ajche.m.2013.12685>
10. *Aliabad R., Mahmoodi N.* Synthesis characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes: sunset yellow and Congo red // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 179. P. 235–245.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.035>

**EFFICIENCY OF AZORUBINE ADSORPTION ON POLYANILINE ADSORBENT****B. Ostapovych, Ya. Kovalyshyn, N. Shcromyda**

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

Polymer adsorbents based on composites of conjugated polymers (polyaniline, polypyrrole) show very good adsorption capacity when used for extraction of noble metal ions from aqueous media, for removal of heavy metal cations and various anions, as well as for purification of water from synthetic organic dyes. good solubility in water and resistance to natural biological decomposition.

We synthesized samples of powdered polyaniline during oxidative polycondensation of aniline under the action of ammonium peroxide disulfate and investigated the processes of adsorption of synthetic dye on the polymer surface from aqueous solutions on the example of azorubine, which is of practical importance for cleaning water resources.

The intensity of peaks of the characteristic absorption bands of azorubine solutions under conditions of equilibrium adsorption of the dye on macromolecular polyaniline chains with a change in the mass of the adsorbent in the studied systems was measured by UV spectroscopy. The change in the concentration of azorubine during adsorption was evaluated by measuring the optical density of the solutions using a UV spectrophotometer Specord M40.

It is shown that with an increase in the amount of adsorbent (PAN) in the initial solutions of azorubine, a decrease in the absorption intensity of the characteristic dye band in the UV region ( $\lambda \approx 515$  nm) is observed, which is obviously due to an increase in the equilibrium adsorption of azorubine from its aqueous solution. on polyaniline powder.

It is shown that the adsorption efficiency of the anionic dye increases up to 90 % with increasing mass of polyaniline in the adsorption mixture from 0.005 to 0.1 grams, which can be explained by the contribution of intermolecular interactions between the functional groups of the adsorbent and the substrate. Some decrease in the color intensity of azorubine solutions may also be due to the participation of redox groups of macromolecules of polyaniline and air oxygen in the oxidation of the adsorbed dye and the formation of colorless reaction products.

*Keywords:* polyaniline, dye, adsorption, azorubine.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021  
Прийнята до друку 10.06.2022