

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

## ВИДАЛЕННЯ Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЗРАЗКАМИ ПОЛІАНІЛІНУ, ДОПОВАНОГО ФОСФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

С. Нестерівська<sup>1</sup>, Л. Вірста<sup>1</sup>, М. Яцишин<sup>1</sup>, М. Сидорко<sup>1</sup>, В. Макогон<sup>1</sup>,  
Р. Серкіз<sup>1</sup>, Н. Пандяк<sup>2</sup>, О. Решетняк<sup>1</sup>

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

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

Окиснювальною поліконденсацією аніліну амоній пероксиди сульфатом (АПС) синтезовано зразки поліаніліну (ПАН) у водних розчинах фосфатної кислоти (ФК) різних концентрацій (0,16 чи 0,80 або 1,65 чи 3,30 М). Поліанілін у зразках ПАН перебував у стані емеральдинової солі фосфатної кислоти (ПАН-ФК). Приготовлені зразки використовували для дослідження адсорбційних властивостей стосовно Cr(VI) із водних розчинів різних концентрацій, а саме 50, 100, 150, 200 та 300 мг/л. З'ясовано, що сорбційна ємність зразків ПАН-ФК зростає зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти, використовуваної для синтезу зразків. Унаслідок досліджень визначено можливість використання зразків ПАН-ФК, у яких поліанілін допований фосфатною кислотою в процесі синтезу, для сорбції Cr(VI) із водних розчинів без додаткового їхнього підкиснення.

*Ключові слова:* поліанілін, адсорбція Cr(VI), кінетика.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.289>

### 1. Вступ

Зростаючий попит на якісну питну воду та інтенсивне зменшення її світових запасів може скоро стати основною екологічною проблемою, з якою стикнеться кожна країна. І ця проблема лише посилюватиметься з часом. Виходом із ситуацій, які виникають, є повторне використання забруднених стічних вод шляхом їхнього очищення від важких металів та полютантів органічної природи перед утилізацією для безпечного скидання в навколишнє середовище. Серед великої кількості забруднювачів вод є важкі метали, серед яких хром (Cr).

Хром як геохімічний елемент досить поширений у земній мантії [1] і входить у десятку хімічних елементів [2], у земній корі є досить високим і становить  $8,3 \cdot 10^{-3}$  % за масою. Природний хром у докільці зазвичай перебуває у тривалентному стані Cr(III) у вигляді хроматів. Очевидно, хром є важливим і необхідним мікроелементом.

Однак, незважаючи на поширеність у природі, хром є одним із найзначніших і найшкідливіших важких металів, який через антропогенну діяльність забруднює природне середовище. Необхідність індустрії в хромі зумовлює його інтенсивне

добування з природних руд. Технологічний процес одержання хрому потребує використання великої кількості води, яку після цього потрібно очищати від сполук хрому. Хромвмісні сполуки широко використовують у сучасних галузях промисловості, серед яких текстильні та шкіряні виробництва, хромування металевих та полімерних поверхонь, обробка деревини, виробництво барвників тощо [3, 4]. Проте, окрім великих виробників, існує багато дрібних підприємств, які пропонують використовувати Cr(VI) чи Cr(III) для пасивації цинкових, алюмінієвих та інших покриттів або для проведення хромування металевих чи полімерних виробів [5] тощо. Через значне використання сполук Cr у багатьох технологічних процесах та недостатнє очищення, або взагалі відсутності контролю стічних вод, хромвмісні сполуки потрапляють у навколишнє середовище і забруднюють як природні води, так і ґрунти. У природних водах хром існує, головню, у двох різних ступенях окиснення Cr(VI) і Cr(III).

Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) встановила жорсткий поріг стосовно вмісту Cr у питній воді – 50 мкг/л. Однак у США максимальне забруднення загальним вмістом Cr у питній воді становить 100 мкг/л [6]. В Україні гранично допустима концентрація Cr(VI) у питній воді становить  $\leq 50$  мкг/л, а в повітрі – 1,5 мкг/м<sup>3</sup> [7]. Високий рівень хрому в природних об'єктах може спричинити проблеми зі здоров'ям, пов'язані з функціями легень, шлунка, пошкодженням печінки та нирок, появою дерматиту, остеопорозом, а за великих доз навіть смерть [8]. За класифікацією Міжнародного агентства з дослідження раку (IARC) Cr(VI) віднесено до 1 групи (канцерогенний для людини), а металевий хром та Cr(III) до 3 групи (не канцерогенні для людей) речовин [9].

Варто зазначити, що Cr(III) майже в 1000 разів менш токсичний, ніж Cr(VI), і є необхідною поживною речовиною для живих організмів. Хром в організм людини потрапляє з такими продуктами харчування, як соя, кукурудзяна та вівсяна крупи [10], а добова потреба організму в хромі становить 5–10 мг. Хром відіграє важливу біологічну роль, позитивно впливаючи на кровотворні процеси, а також на ферментативні системи в організмі людини [11]. Відомо, що хром наявний у складі ферменту трипсину, який бере участь у розщепленні пептидів, білків і жирів у процесі травлення. З'ясовано, що вилучення Cr з харчового раціону тварин призводить до підвищення рівня глюкози у крові та сечі. Додавання хрому до їжі хворим на діабет сприяє нормалізуванню вуглеводного обміну [10].

Шестивалентний хром – сильний окиснювач, який у своїй аніонній формі добре розчиняється у воді і є дуже рухливим у ґрунті та водному середовищі, легко проникає в епідерміс рослин і тварин [12]. Однак за наявності, головню, біологічних об'єктів він досить активно відновлюється до Cr(III). Найбільш вірогідними різновидами Cr(VI) у водних розчинах є Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> та H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, а відносний розподіл цих іонів залежить від рН розчину, від концентрації Cr(VI) та окисно-відновного потенціалу. CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> переважає при рН > 6,0, тоді як H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> і Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> переважають у межах рН 2,0–6,0 [13]. Однак жоден із цих оксіаніонів Cr(VI) не утворює нерозчинні осаді, що унеможливило застосування методу прямого осадження цих іонів.

Тривалентний Cr(III) є менш розчинним і рухливим порівняно з Cr(VI) і може осідати у вигляді гідроксиду [14]. Попадаючи у ґрунти, Cr може адсорбуватись їхніми складовими: гумусом, торфом, піском, глинами тощо. Найбільш розчинними, рухливими і токсичними формами шестивалентного хрому у ґрунтах є хромат іон (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) і дихромат іон (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) [15].

У верхніх шарах ґрунтів, особливо родючих, можуть перебувати штучно внесені різні неорганічні речовини, як от азот- чи фосфоровмісні добрива, гербіциди тощо, які невідомо як реагуватимуть на наявність хрому. Тому зменшення вмісту Cr(VI) у стічних водах відновленням до Cr(III) слугує ключовим та ефективним процесом для видалення Cr(VI) із забруднених природних та стічних вод [16].

Для детоксикації стічних вод від різновидів хрому використовують хімічні, електрохімічні та біологічні методи [17–20]. Загалом для видалення хрому розроблено і використовують понад десяток різних методів, які розглянуто та проаналізовано у багатьох працях [16–20]. Очевидно, варто розділяти процеси очищення від сполук хрому промислових стічних вод і використовуваних для пиття природних вод. Концентрація хрому в промислових водах може становити від 1 до 200 мг/л [16], тоді як у природних водах (прісній та морській воді) концентрація хрому коливається в межах 0,1–117 та 0,2–50 мг л<sup>-1</sup> [21]. Наявність Cr(VI) у підземних водах має також геогенне походження і може бути зумовлена природними процесами, які відбуваються через окиснення Cr(III) в породах та ґрунтах, які містять ультраосновні, офіолітові породи [22], а також породи, які містять Ni(II) та Mn(IV), що є передумовою для окиснення Cr(III) до Cr(VI) [23].

Серед використовуваних і пропонувані нових методів важливими є адсорбційні методи видалення хрому різними за природою адсорбентами [18, 24–33]. Адсорбція – простий, економічний, екологічний і ефективний метод видалення різних забруднювачів (полутантів), особливо з вод різної природи. Однак цей процес іноді потребує великих витрат для створення комерційних адсорбентів, як наприклад, активованого вугілля, мінералів, природних глин, різних полімерних речовин тощо. Агентство США з охорони навколишнього середовища (USEPA) оголосило процес сорбції одним із чудових та найкращих методів очищення стічних вод серед інших [34]. За допомогою адсорбційних методів можна практично повністю видаляти з вод важкі метали, серед яких і хром [35, 36]. Особливістю адсорбційних методів є можливість регенерування адсорбентів і, відповідно, їхнє багаторазове використання.

Cr(VI) зі стічних вод, зазвичай, видаляють або адсорбцією, або методом відновлення–осадження. Вищу ефективність сорбції досягають завдяки попередньому відновленню Cr(VI) вмісних аніонів до катіонів Cr(III), що є вигідним, оскільки Cr(III) є у тисяча разів менш токсичним і може ефективно адсорбуватися або осаджуватися. У кислому середовищі, залежно від рН хром(VI), існує переважно у формі аніонів HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> або Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Ці аніони беруть участь в електростатичній взаємодії з катіонними екстрагентами. Cr(VI) класифікують як жорстку кислоту, яка ефективно взаємодіє з азотистими сполуками (твердими основами) [19]. Пошук ефективних адсорбентів триває за різними напрямками. Останніми роками електропровідні полімери (ЕПП), особливо поліанілін (ПАН) – аміно- та іміновмісний полімер, – активно вивчають різні групи дослідників [36–43].

Основним адсорбційним центром для електростатичної адсорбції різних іонів є атом нітрогену аміно (–NH) та іміно (–N=) груп макромолекулярних ланцюгів з наявною парою електронів [36–43]. Властива для ПАН велика кількість можливих форм-станів, а саме лейкомінеральдину (ЛЕМ), емеральдину (ЕМ) і перніграніліну (ПНАн) [37–43], дає можливість їхній зміні за дії різних, зокрема хімічних, чинників. Cr(VI) може бути ефективно відновлений до Cr(III) завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів ПАН. Унаслідок цього ці форми-стани переходять з ЛЕМ або ЕМ до стану ПНАн.

Як показано вище, ПАН проявляє хороші адсорбційні властивості стосовно Cr(VI). З цього огляду цікавим є дослідження зразків ПАН, синтезованих у водних розчинах фосфатної кислоти (ФК) різної концентрації, в яких відбувається допування поліаніліну  $H_3PO_4$  впродовж синтезу [44] для адсорбції Cr(VI). Відомо, що ПАН–ФК є добрим адсорбентом барвників [45], а просочення тирси фосфатною кислотою активізує процес адсорбції Cr(VI) [46].

Фосфатна кислота ще мало досліджена як допант ПАН, який був би випробуваний як сорбент Cr(VI). Цікаво було також визначити вплив концентрації  $H_3PO_4$  на сорбцію іонів Cr(VI).

## 2. Експериментальна частина

### *Вихідні речовин, матеріали*

Для хімічних синтезів ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін ( $C_6H_5NH_2$ ) та амонійпероксодисульфат ( $(NH_4)_2S_2O_8$  – “Aldrich”, фосфатна кислота ( $H_3PO_4$ ) – “Сфера Сім”. Розчинник – дистильована вода.

### *Методика синтезу зразків ПАН*

Зразки ПАН одержували хімічним окисненням аніліну (Ан) амонійпероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах фосфатної кислоти (ФК) різної концентрації за температури  $293 \pm 1$  К. Співвідношення Ан : АПС становило 1:1,1 (моль : моль). До 80 мл розчину Ан в 0,16 чи 0,80 або 1,65 чи 3,30 М фосфатній кислоті вводили шляхом прикапування 20 мл розчину АПС у відповідному розчині ФК за постійного перемішування впродовж години, перемішували утворену темно-зелену суспензію ще впродовж години і залишали на 24 год. У праці прийнято такі умовні позначення зразків поліаніліну: ПАН (0,16); ПАН (0,80); ПАН (1,65) та ПАН (3,30). Цифра в дужках відповідає концентрації фосфатної кислоти в реакції синтезу зразків ПАН. Для адсорбції оксіаніонів Cr(VI) фактично використовували емеральдинову сіль поліаніліну (фосфат поліаніліну).

### *Методи досліджень*

Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ–ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні  $4\ 000\text{--}650\text{ см}^{-1}$  з кроком сканування  $5\text{ см}^{-1}$ .

Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [47]. Для визначення опору проводили десятиразове вимірювання опорів зразків за допомогою Rigol DM 3 068.

Морфологію підготовлених зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Зображення поверхні та енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (ЕДХ-спектри) проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА 102-01.

### *Методка адсорбційних досліджень*

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах за методикою [48]: наважку адсорбенту заливали 10 мл розчину  $K_2Cr_2O_7$  відповідної концентрації, фіксували час і через певні проміжки часу відбирали проби об'ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету товщиною 2 мм і фотометрували. Температура дослідів становила  $20 \pm 1$  °С. Кількість адсорбованої речовини визначали за градуальною кривою (рис. 1).

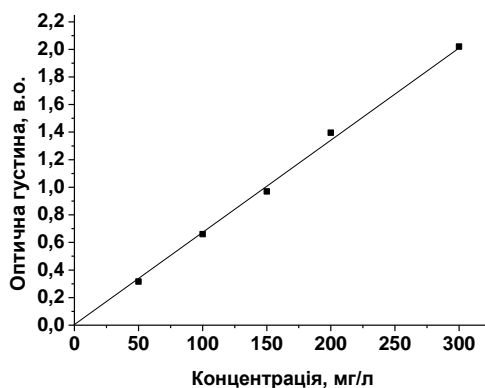


Рис. 1. Градувальний графік. Залежність оптичної густини від концентрації Cr(VI)  
Fig. 1. Graduation schedule. Dependence of optical density on the concentration of Cr(VI)

Відсоток поглинання ( $\Pi$  %) Cr (VI) з розчину розраховували за рівнянням

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

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 адсорбента, використаного в експерименті, г.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Результати синтезів та властивості зразків детально охарактеризовано в праці [44]. Показано, що поліанілін у синтезованих зразках є практично аморфними і допованими ФК у процесі синтезу, що робить їх привабливими для використання як адсорбенти. Зразки ПАН є стабільними в широких межах температур [44].

#### Поглинання Cr(VI) зразками поліаніліну

Зразки ПАН, у яких поліанілін є допованим  $H_3PO_4$ , апробовано як адсорбенти Cr(VI) з водних розчинів. На рис. 2 зображено кінетичні криві поглинання Cr(VI) зразками ПАН–ФК. За концентрації Cr(VI) 50 мг/л час виходу кінетичної кривої на “плато” (див. рис. 2, а) становить до ~60 хв, що зумовлено низькою концентрацією Cr(VI). Як бачимо, вихід кривих на “плато” для зразків ПАН–ФК за концентрацій Cr(VI), які дорівнюють 100, 150 та 200 мг/л, відбувається впродовж часу 75–100 хв (див. рис. 2, б–г). Триваліше відбувається поглинання Cr(VI) з розчину концентрацією 300 мг/л. Видалення Cr(VI) практично для всіх зразків ПАН–ФК становить 95–98 %.

Зі збільшенням вмісту кислоти-допанта у зразку ПАН–ФК відсоток швидко поглинутого Cr(VI) зростає від ~70 % до майже 95–97 % (див. рис. 2, б). З вичерпанням Cr(VI) у розчині кінетичні криві поглинання зразками ПАН виходять на плато впродовж 50–100 хв. За малої концентрації  $H_3PO_4$  в реакційному розчині під час синтезу зразків відсоток поглинання Cr(VI) зразком ПАН(0,16) сягає 70 % за майже 120 хв.

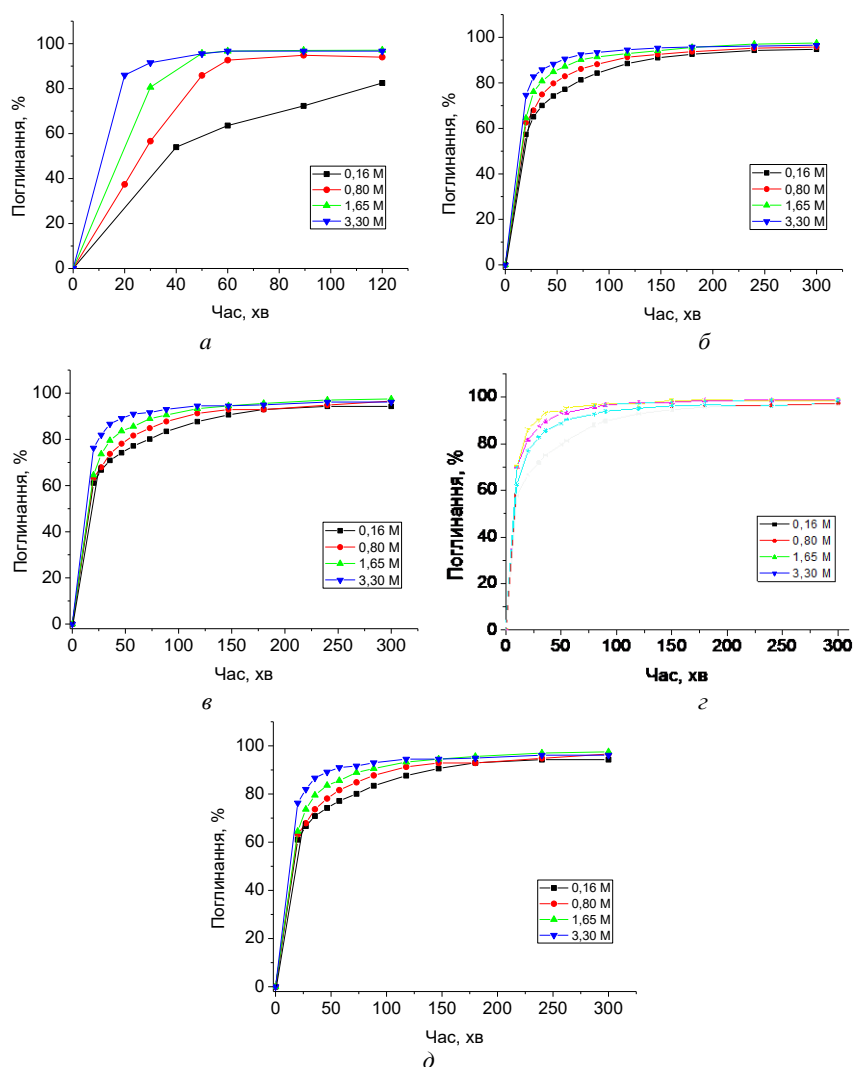


Рис. 2. Кінетичні криві поглинання (%) Cr(VI) зразками ПАН–ФК: 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30). Концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л: а – 50; б – 100; в – 150; г – 200; д – 300

Fig. 2. Kinetic absorption curves (%) of Cr(VI) samples PAN–PA: 1 – PAN (0.16); 2 – PAN (0.80); 3 – PAN (1.65); 4 – PAN (3.30). The concentration of Cr(VI) in the initial solutions, mg/L: a – 50; b – 100; c – 150; d – 200; e – 300

#### Адсорбція Cr(VI) зразками поліаніліну

На рис. 3 зображено кінетичні криві сорбції Cr(VI) зразками ПАН–ФК. Як бачимо з рис. 3, а, за концентрації Cr(VI) 50 мг/л час виходу кінетичної кривої на “плато” становить до ~60 хв, що зумовлено більшою мірою вмістом ФК у зразку, ніж малою концентрацією Cr(VI). Як бачимо, вихід кривих на “плато” для зразків,

ПАН–ФК за концентрацій Cr(VI), які дорівнюють 100, 150 та 200 мг/л відбувається за ~50 хв (див. рис. 3, б–г). Дещо по-іншому відбувається сорбція Cr(VI) з розчину концентрацією 300 мг/л, що, очевидно, зумовлено високою концентрацією хрому.

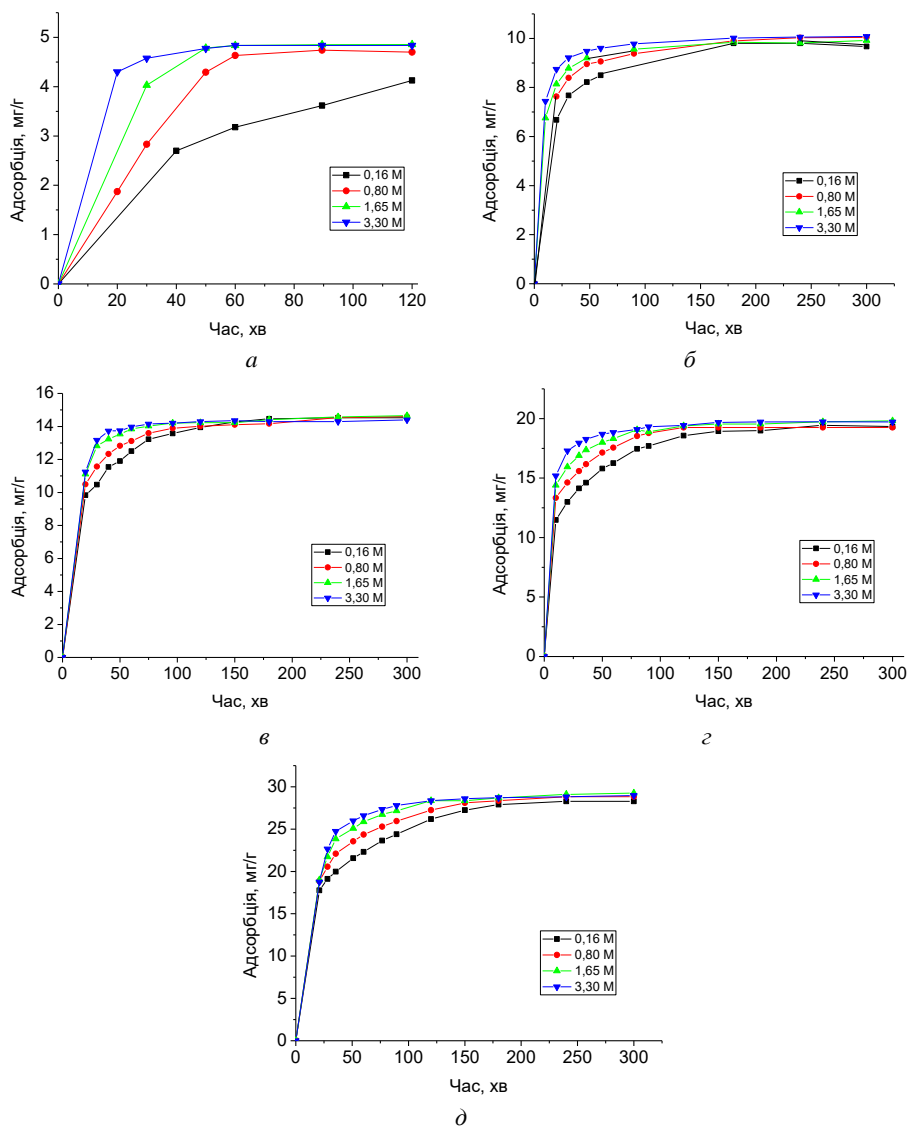


Рис. 3. Кінетичні криві адсорбції (мг/г) Cr(VI) зразками ПАН-ФК: 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30). Концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л: а – 50; б – 100; в – 150; г – 200; д – 300

Fig. 3. Kinetic absorption curves (mg/g) of Cr(VI) samples PAN-PA: 1 – PAN (0.16); 2 – PAN (0.80); 3 – PAN (1.65); 4 – PAN (3.30). The concentration of Cr(VI) in the initial solutions, mg/L: a – 50; b – 100; c – 150; d – 200; e – 300

Сорбція Cr(VI) зразками ПАН-ФК зростає зі збільшенням вмісту ФК у складі одержаного адсорбента [48]. З рис. 3 також бачимо, що адсорбційна здатність збільшується зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у водному розчині. Очевидно, вища початкова концентрація посилює рушійну силу процесу для подолання масоопору та опору оксіаніонів металу між водною і твердою фазами, що призводить до більшої ймовірності зіткнення між Cr(VI) вмісними іонами та сорбентом, а відповідно, до збільшення адсорбції Cr(VI). Зі збільшенням вмісту ФК у ПАН збільшується протонізація аміногруп ПАН, які і є основними адсорбційними центрами оксіаніонів Cr(VI). За цих умов рН внутрішньомолекулярних ланцюгів може сягати ~2–6, сприяючи конверсії  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в  $\text{HCrO}_4^-$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$  іони в безпосередній близькості до адсорбційного центру.

#### Кінетичні параметри сорбції оксіаніонів Cr(VI) зразками поліаніліну

Математичну обробку кривих сорбції проводили, використовуючи моделі псевдо-першого  $\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t$  і псевдо-другого  $t/q_t = t/q_{\max} + 1/(k_2 q_{\max}^2)$  порядків, де  $q_t$  – кількість Cr(VI), мг/г, сорбованого впродовж часу  $t$ , хв;  $q_{\max}$  – максимальна сорбція Cr(VI), мг/г;  $k_1$  і  $k_2$  – константа Лагергрена,  $\text{хв}^{-1}$ , і швидкості реакції псевдо-другого порядку,  $\text{г}/(\text{мг хв})$ .

Константи швидкості псевдо-першого порядку, які характеризують енергію взаємодії (спорідненість) оксіаніона Cr(VI) й сорбентів – зразків ПАН, одержано за залежністю в координатах  $\ln(q_{\max} - q_t) - t$  (див. рис. 4), константи швидкості псевдо-другого порядку – за залежністю  $t/q_t - t$  (див. рис. 4).

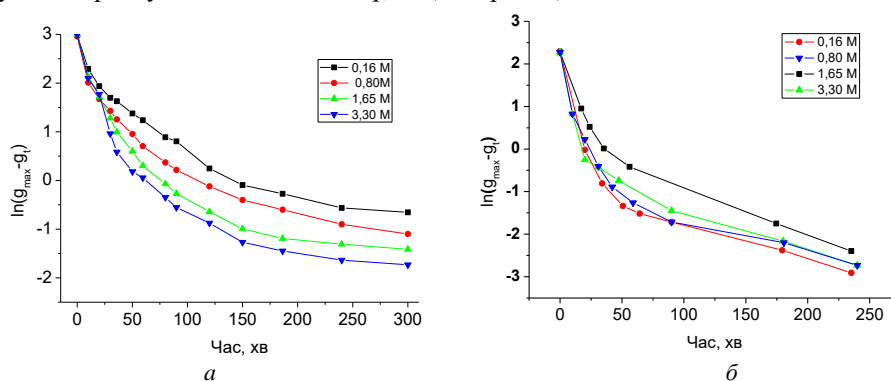


Рис. 4. Кінетичні криві псевдо-першого порядку сорбції Cr(VI) зразками ПАН за концентрації розчину: *a* – 100 мг/л; *b* – 200 мг/л (на рисунку наведено концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , використовувани в процесі синтезу ПАН)

Fig. 4. Kinetic curves of pseudo-first order sorption of Cr(VI) samples of PAN at the concentration of the solution, mg/L: *a* – 100; *b* – 200 (in the field of Fig. indicated concentrations of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  used in the synthesis of PAN)

На рис. 4, як приклад, наведено кінетичні криві для двох концентрацій Cr(VI), а саме 100 і 200 мг/л. Аналіз залежностей, наведених на рис. 4 і 5, показує, що кінетику сорбції добре описують кінетичні криві псевдо-другого порядку.



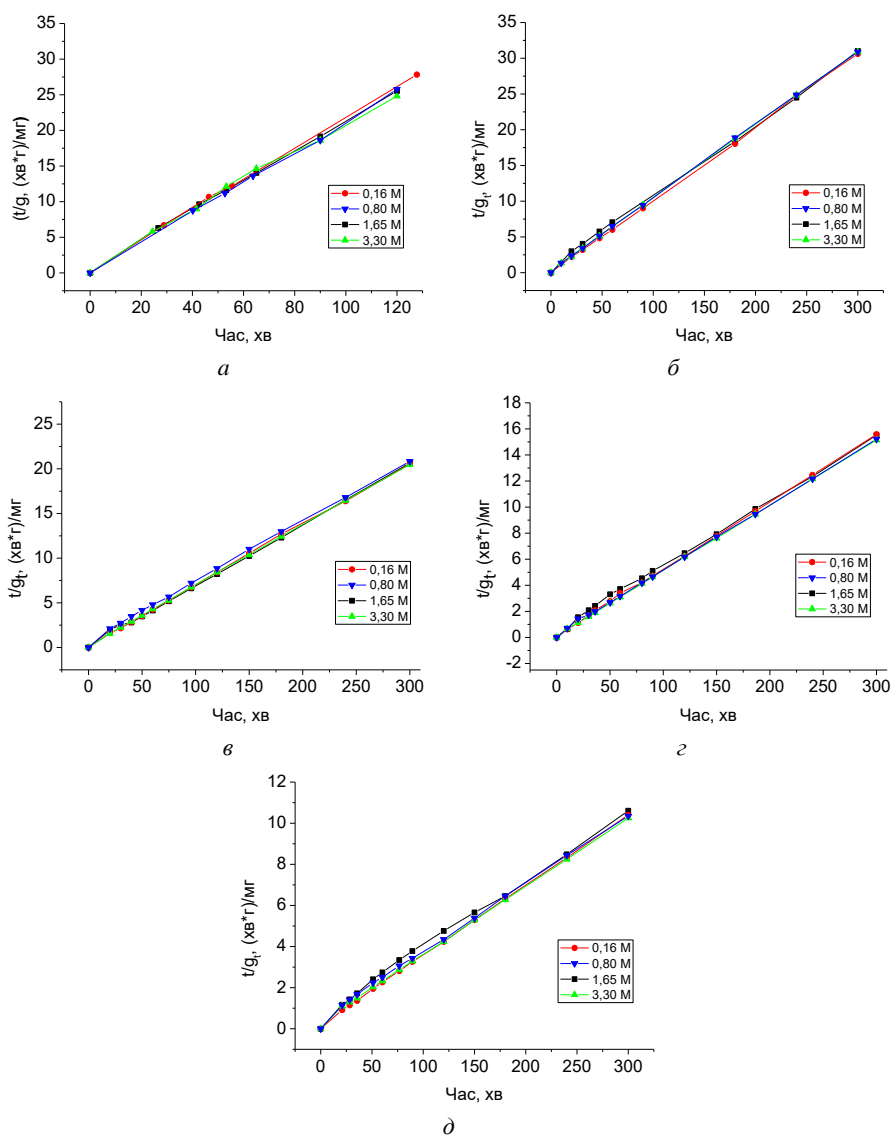


Рис. 5. Кінетичні криві псевдо-другого порядку сорбції Cr(VI) зразками ПАН за концентрації розчину, мг/л: *a* – 50; *б* – 100; *в* – 150; *г* – 200; *д* – 300 (на рис. наведено концентрації  $H_3PO_4$ , використувані в процесі синтезу ПАН)

Fig. 5. Kinetic curves of pseudo-second order sorption of Cr(VI) samples of PAN at the concentration of the solution, mg/L: *a* – 50; *b* – 100; *c* – 150; *d* – 200; *e* – 300 (in the field of Fig. indicated concentrations of  $H_3PO_4$  used in the synthesis of PAN)

До табл. 1 записано результати визначень параметрів асорбції Cr(VI) зразками ПАН, розрахованими за лінеаризованим рівняннями кінетичної моделі псевдо-другого порядку. Значення кореляційного коефіцієнта  $R^2$  становлять

від 0,9976 до 0,9999, що є дуже добрим показником [37–39, 41]. Як бачимо зі значень  $R^2$  (див. табл. 1), кінетична модель псевдо-другого порядку адекватно описує кінетику сорбції Cr(VI) для всіх вихідних розчинів сорбтиву.

Таблиця 1

Параметри сорбції Cr(VI) зразками ПАн–ФК, розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдо-другого порядку (інтервал концентрацій Cr(VI) 50–300 мг/л)

Table 1

Parameters of Cr(VI) sorption by PAN–PA samples calculated according to the linearized equation of the pseudo-second order kinetic model (range of Cr(VI) concentrations 50–300 mg/L)

Зразки	Концентрація, Cr(VI) мг/л	$k_2$ , мг/г*хв	$R^2$	Адсорбція Cr(VI), мг/г	
				розрахована	експериментальна
ПАн (0,16)	50	0,0486	0,9973	4,86	4,7
	100	0,0244	0,9993	9,99	9,67
	150	0,0136	0,9997	14,76	14,53
	200	0,0049	0,9999	19,94	19,33
	300	0,0021	0,9976	29,58	28,28
ПАн (0,80)	50	0,6176	0,9999	3,49	3,48
	100	0,0435	0,9998	9,79	9,8
	150	0,0301	0,9998	14,72	14,6
	200	0,0251	0,9999	19,28	19,25
	300	0,0072	0,9998	29,26	28,83
ПАн (1,65)	50	0,0668	0,9979	4,89	4,83
	100	0,0490	0,9999	9,75	9,71
	150	0,0204	0,9999	14,81	14,65
	200	0,0186	0,9999	19,98	19,81
	300	0,0038	0,9995	30,03	29,25
ПАн (3,30)	50	0,0670	0,9987	4,04	4,65
	100	0,0418	0,9999	9,75	9,71
	150	0,0206	0,9995	14,85	14,4
	200	0,0165	0,9999	19,78	19,71
	300	0,0027	0,9989	29,92	28,98

Розраховані значення величин сорбції практично збігаються з експериментальними значеннями, отриманими після завершення процесу (див. табл. 1), що також свідчить про відповідність перебігу адсорбційного процесу кінетичній моделі псевдо-другого порядку [39].

*Ізотерми сорбції*

Для повноти розуміння процесу адсорбції Cr(VI) досліджуваними зразками ми спробували її описати за допомогою ізоTERM Ленгмюра та Фройндліха. На рис. 6 зображено ізотерми в лінеаризованих координатах.

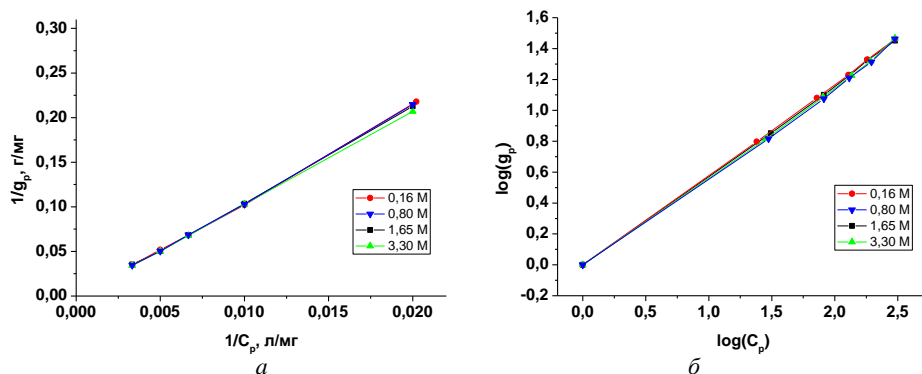


Рис. 6. Ізотерми адсорбції Cr(VI) зразками ПАн: *a* – Ленгмюра; *б* – Фройндліха  
 Fig. 6. Isotherms of adsorption of Cr(VI) by PAn samples: *a* – Langmuir; *b* – Freundlich

Таблиця 2

Параметри моделей ізоTERM Ленгмюра та Фройндліха

Table 2

Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Зразок	Ленгмюра			Фройндліха		
	$q_p$ , мг/г	$b \times 10^{-4}$ , л/мг	$R^2$	$K$ , мг <sup>1-n</sup> ·л <sup>n</sup> /г	$n$	$R^2$
ПАн (0,16)	33,78	1,21	0,9998	1,186	1,770	0,9988
ПАн (0,80)	273,22	2,31	0,9906	1,259	1,762	0,9916
ПАн (1,65)	403,22	3,37	0,9999	1,184	1,761	0,9994
ПАн (3,30)	793,65	19,25	0,9997	1,191	1,766	0,9985

Як бачимо з рис. 6 і табл. 2, обидві моделі ізоTERM адсорбції, як-от Ленгмюра та Фройндліха, дуже добре описують процес адсорбції оксіаніонів Cr(VI) досліджуваними адсорбентами з водних модельних розчинів. Значення коефіцієнта кореляції ( $R^2$ ) свідчить про моношарову адсорбцію оксіаніонів Cr(VI) на поверхні частинок ПАн-ФК. Однак високі значення  $R^2$  для моделі Фройндліха та значення константи  $n$  можуть засвідчувати й перебіг хімічної сорбції Cr(VI) поліанліном [39, 41].

На рис. 7 зображено, як приклад, ІЧ-ФП спектри, а в табл. 3 занесено значення сновних характеристичних смуг зразків ПАн-ФК після адсорбційних досліджень розчинів Cr(VI) з концентрацією 100 та 200 мг/л.

Спектри після адсорбційних досліджень відрізняються від ІЧ–ФП спектрів зразків ПАН–ФК до адсорбційних досліджень [44]. Аналіз ІЧ–ФП спектрів зразків ПАН–ФК після адсорбційних досліджень (див. рис. 7) показує, що відбулася разюча структурна зміна полімерних ланцюгів ПАН унаслідок часткового окиснення емеральдинової солі до перніграніліну [39], особливо за наявності більшого вмісту ФК у зразках адсорбенту.

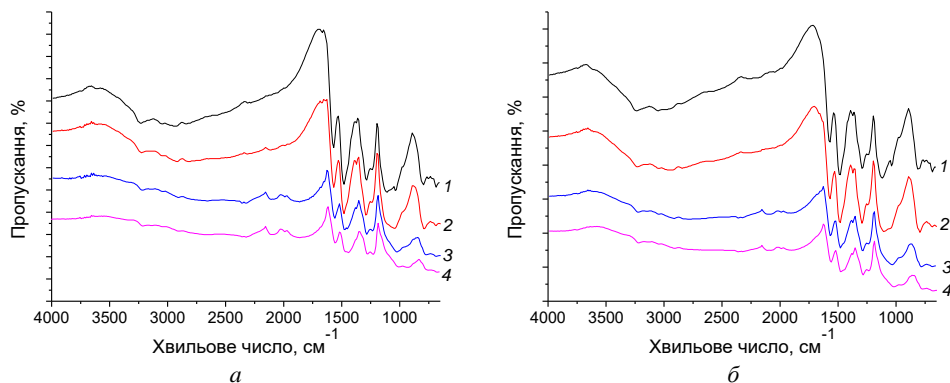


Рис. 7. ІЧ–ФП спектри зразків ПАН після сорбції Cr(VI) із розчинів з концентрацією, мг/л:  
*a* – 100; *б* – 200: 1 – ПАН (0,16); 2 – ПАН (0,80); 3 – ПАН (1,65); 4 – ПАН (3,30)

Fig. 7. FTIR spectra of the PAN samples after sorption of Cr(VI) from solutions with concentration, mg/L: *a* – 100; *b* – 200: 1 – PAN (0,16); 2 – PAN (0,80); 3 – PAN (1,65); 4 – PAN (3,30)

Зі збільшенням вмісту ФК у сорбенті простежується зменшення співвідношення між хіноїдним (*Q*) і бензеноїдним (*B*) піками, як наприклад, ( $\sim 1556 \text{ cm}^{-1}/\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$ ). Це засвідчує про деяке збільшення хіноїдних циклів стосовно бензеноїдних, тобто часткове окиснення емеральдину до перніграніліну [39]. Простежується також деяке зміщення більшості характеристичних піків ПАН до більш високих значень хвильових чисел, що означає сильнішу взаємодію між ПАН та адсорбованими частинками хрому. Найвне також зменшення різниці інтенсивностей піків за  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}/\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ , яке зменшується за зростання вмісту ФК у складі солі ПАН. Спостережувана широка смуга від  $3600$  до  $1750 \text{ cm}^{-1}$  може засвідчувати високо протонований стан макромолекул ПАН завдяки наявності катіонів Cr(III).

Таблиця 3

Основні характеристичні смуги зразків ПАн–ФК

Table 3

The main characteristic bands of PAn–PA samples

Зразки	Групи атомів та значення хвильових чисел					
	$N=O=N$ <sub>в</sub>	$N-B-N$ <sub>в</sub>	$C-N$ <sub>в</sub>	$C-N^{+•}$ <sub>в</sub>	$C-N^+$ <sub>в</sub>	$C-H$ <sub>шт</sub>
Концентрація Cr(VI) в розчині = 100 мг/г						
ПАн (0,16)	1 568,6	1 480,4	1 284,3	1 235,3	1 117,7	795,1
ПАн (0,80)	1 563,4	1 481,4	1 289,1	1 235,4	1 117,8	791,4
ПАн (1,60)	1 563,4	1 472,5	1 281,4	1 230,3	1 117,1	775,3
ПАн (3,30)	1 556,4	1 465,5	1 282,1	1 227,5	1 117,7	763,4
Концентрація Cr(VI) в розчині = 200 мг/г						
ПАн (0,16)	1 572,5	1 490,6	1 290,5	1 235,9	1 126,7	808,2
ПАн (0,80)	1 566,4	1 485,7	1 290,6	1 235,9	1 126,7	799,1
ПАн (1,60)	1 564,1	1 482,3	1 291,2	1 235,6	1 127,4	787,9
ПАн (3,30)	1 558,6	1 478,8	1 287,7	1 233,0	1 114,8	768,9

*СЕМ та ЕДХ аналіз зразків ПАн*

На рис. 8 наведено СЕМ-зображення зразків ПАн до і після використання як адсорбенти Cr(VI) за різних концентрацій забруднювача. Між зразками наявна чітка відмінність, зумовлена як вмістом ФК, так і впливом її концентрації та концентрації Cr(VI) в процесі сорбції.

Як бачимо з рис. 8, поліанілін у зразках є високодисперсним із розвинутою поверхнею. Частинки ПАн перебувають в агрегованому стані. Збільшення концентрації фосфатної кислоти у реакційних розчинах у процесі синтезу ПАн приводить до вищого агрегування поліаніліну.

Однак отримані зображення зразків після адсорбції Cr(VI) відповідають зразкам, які володіють електропровідністю. Тобто якість зображень є практично такою самою, як і якість СЕМ-зображень зразків до адсорбції.

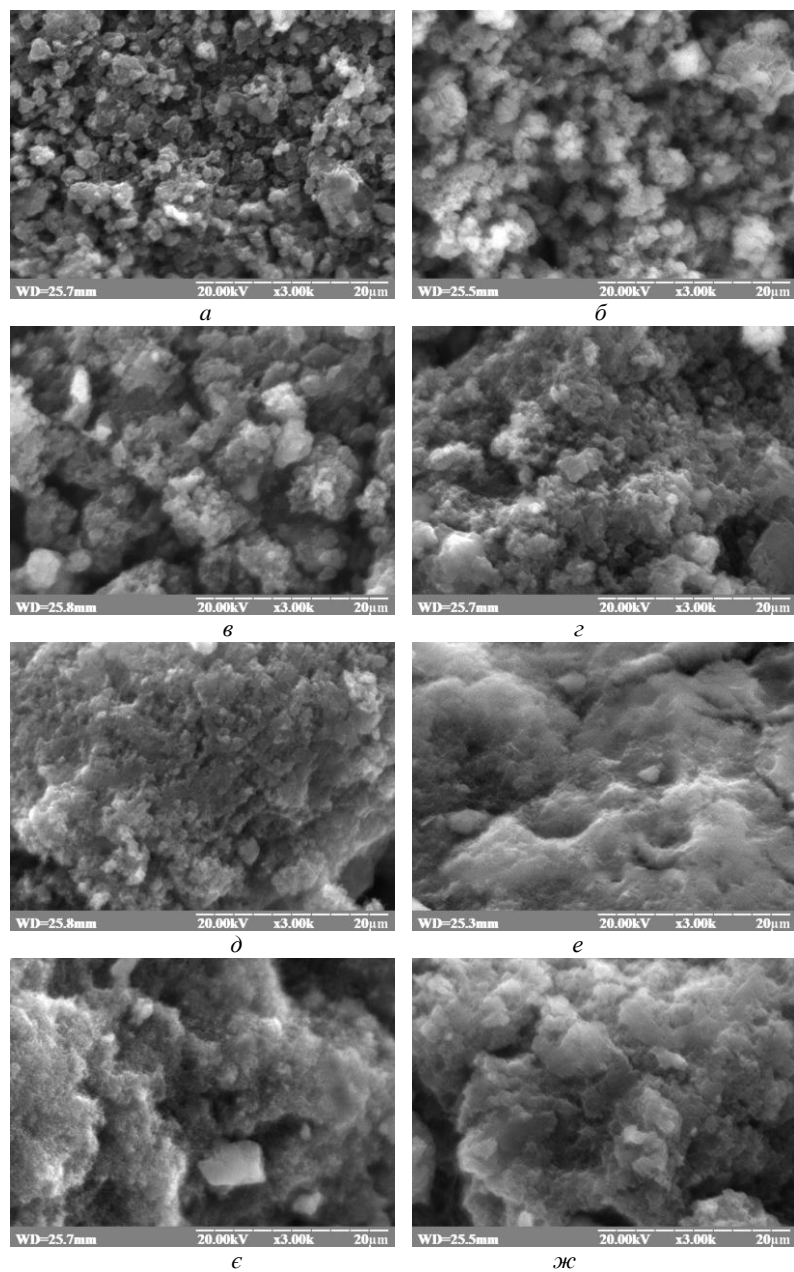


Рис. 8. СЕМ зображення зразків ПАН–ФК після адсорбції: *a, б* – ПАН (0,16); *в, г* – ПАН (0,8); *д, е* – ПАН (1,65); *є, ж* – ПАН (3,3). Збільшення: *a, в, д, є* – 3 000 разів; *a, в, д, є* – концентрація Cr(VI) 100 мг/л; *б, г, е, ж* – концентрація Cr(VI) 200 мг/л  
 Fig. 8. SEM images of PAN–PA samples after sorption: *a, b* – PAN (0.16); *c, d* – PAN (0.8); *e, f* – PAN (1.65); *g, j* – PAN (3.3); *a, c, e, g* – concentration of Cr(VI) 100 mg/L; *b, d, f, j* – concentration of Cr(VI) 200 mg/L. Magnification  $\times 3\,000$  times

У табл. 4 занесено значення вмістів Cr, визначених за ЕДХ спектрами зразків ПАн–Фк, після адсорбції з розчинів з концентрацією Cr(VI) 150 мг/л. Як бачимо, зі збільшенням вмісту Фк у складі зразка ПАн збільшується кількість адсорбованого хрому.

Таблиця 4

Вміст Cr у складі зразків ПАн–Фк після адсорбції Cr(VI)  
із розчинів з концентрацією 150 мг/л

Table 4

The content of Cr in the composition of samples of PAn–PA after adsorption  
of Cr(VI) from solutions with a concentration of 150 mg/L

Зразок	Вміст Cr	
	C, %	At, %
ПАн (0,16)	2,69	1,386
ПАн (0,80)	2,83	2,209
ПАн (1,60)	3,72	2,248
ПАн (3,30)	4,26	2,433

Отже, адсорбція Cr(VI) на адсорбентах ПАн–Фк може відбуватися за таким механізмом. По-перше, макромолекули адсорбенту, протонізовані фосфатною кислотою, утворюють позитивно заряджені функціональні аміногрупи. Ці протонізовані аміногрупи утворюють поверхневі комплекси з оксіаніоном Cr(VI) завдяки електростатичному притягання його з розчину. По-друге, адсорбований Cr(VI) відновлюється до Cr(III) на бензеноїдному аміні з його частковим перетворенням до хіноїдного іміну. Цей ефект пояснює зміна та підсилення інтенсивності характеристичних смуг ІЧ–ФП спектрів зразків ПАн–Фк. По-третє, Cr(III) адсорбується як аміно-, так і іміногрупами зразків ПАн–Фк.

#### 4. Висновки

Окисненням аніліну амоній пероксидисульфатом у водних розчинах різних концентрацій (0,16 чи 0,80 або 1,65 чи 3,30 М) фосфатної кислоти синтезовано зразки поліаніліну. Використання як сорбентів Cr(VI) зразків поліаніліну з розчинів різних початкових концентрацій Cr(VI) показало, що збільшення початкової концентрації Cr(VI) приводить до збільшення їхньої адсорбції зразками ПАн–Фк.

Виявлено, що адсорбція відповідає ізотермам адсорбції Ленгмюра та Фройндліха, а процес описують кінетикою псевдо-другого порядку.

За результатами дослідження визначено можливість використання зразків поліаніліну, допованого фосфатною кислотою в процесі синтезу для сорбції Cr(VI) із модельних водних розчинів.

1. Xia S., Song Z., Jeyakumar P. et al. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 49, Is. 12. P. 1027–1078.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1564526>
2. Gorny J., Billon G., Noiriel C. et al. Chromium behavior in aquatic environments: a review // *Environ. Rev.* 2016. Vol. 24, Is. 4. P. 503–516.  
DOI: <https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>
3. Renu B., Agarwal M. Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review // *J. Water Reuse Desal.* 2016. Vol. 7, Is. 4. P. 387–419.  
DOI: <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.104>
4. Qasem N. A. A., Ramy H. M., Lawal D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review // *npj Clean Water.* 2021. Vol. 4. P. 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
5. Passivation of metal products, means of anticorrosive // <https://metallchemie.kiev.ua>
6. Xu Y., Zhao D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron Nanoparticles // *Water Res.* 2007. Vol. 41, Is. 10. P. 2101–2108.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.037>
7. DSanPiN 2.2.4–171–10 Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. [Valid from 2010-05-12]. Kharkiv: Fort Publishing House. 2010. 62 p.
8. Tseng C.-H., Lee I.-H., Chen Y.-C. Evaluation of hexavalent chromium concentration in water and its health risk with a system dynamics model // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 669. P. 103–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.103>
9. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization. Ch. 12. Chemical fact sheets // Geneva. 2011. P. 340.
10. Wikipedia. <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%80%D0%BE%D0%BC>
11. Cronin, J. R. The Chromium Controversy // *Altern. Compl. Ther.* 2004. Vol. 10, Is. 1. P. 39–42. DOI: <https://doi.org/10.1089/107628004772830393>
12. Rosales-Landeros C., Barrera-Díaz C. E., Bilyeu B. et al. A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials // *Am. J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 4, No. 7A. P. 8–16. DOI: <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A002>
13. Taghizadeh A., Taghizadeh M., Jouyandeh M. et al. Conductive polymers in water treatment: A review // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 312. P. 113447.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>
14. 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>
15. Mohan D., Pittman Jr. C. U. Review: activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water // *J. Hazard. Mater.* 2006. Vol. 137, Is. 2. P. 762–811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
16. Owlad M., Aroua M. K., Wan Daud W. A., Baroutian S. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review // *Water Air Soil Pollut.* 2009. Vol. 200. P. 59–77. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7>
17. Barrera-Díaz C. E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 223–224. P. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>



18. *Samiey B., Cheng C.-H., Wu J.* Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review // *Mater.* 2014. Vol. 7, Is. 2. P. 673–726. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma7020673>
19. *Kalidhasan S., Kumar A. S. K., Rajesh V., Rajesh N.* The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives – A perspective // *Coordinat. Chem. Rev.* 2016. Vol. 317. P. 157–166. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.03.004>
20. *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>
21. *Kimbrough D. E., Cohen Y., Winer A. M.* et al. Critical assessment of chromium in the environment // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 29, Is. 1. P. 1–46. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
22. *Kaprara E., Kazakis N., Simeonidis K.* et al. Occurrence of Cr(VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 281. P. 2–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.084>
23. *Panagiotakis I., Dermatas, D., Vatsaris C.* et al. Forensic investigation of a chromium(VI) groundwater plume in Thiva, Greece // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 281. P. 27–34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.048>
24. *Covelo E. F., Vega F. A., Andrade M. L.* Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 140, Is. 1–2. P. 308–315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.018>
25. *Potgieter J. H., Potgieter-Vermaak S. S., Kalibantonga P. D.* Heavy metals removal from solution by palygorskite clay // *Miner. Engineer.* 2006. Vol. 19, Is. 5. P. 463–470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.004>
26. *Qiu J., Wang Z., Li H.* et al. Adsorption of Cr(VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation-induced grafting // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 166, Is. 1. P. 270–276. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.053>
27. *Akar S. T., Yetimoglu Y., Gedikbey T.* Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification // *Desalination.* 2009. Vol. 244, Is. 1–3. P. 97–108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.040>
28. *Rosales-Landeros C., Barrera-Díaz C. E., Bilyeu B.* et al. A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials // *Am. J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 4, No. 7A. P. 33866. DOI: <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A002>
29. *Huang D., Han X., Zhang F.* et al. Reduction mechanism of hexavalent chromium in aqueous solution by sulfidated granular activated carbon // *J. Clean. Product.* 2021. Vol. 316. P. 128273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128273>
30. *Zare E., N. Motahari A., Sillanpää M.* Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review // *Environ. Res.* 2018. Vol. 162. P. 173–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.12.025>
31. *Pakade V. E., Tavengwa N. T., Madikizela L. M.* Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, Is. 45. P. 26142–26164. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA05188K>

32. *Eskandari E., Kosari M., Farahani D. A. et al.* A Review on Polyaniline-Based Materials Applications in Heavy Metals Removal and Catalytic Processes // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 231. P. 115901.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115901>
33. *Younas F., Mustafa A., Farooqi Z. U. R. et al.* Current and Emerging Adsorbent Technologies for Wastewater Treatment: Trends, Limitations, and Environmental Implications // *Water.* 2021. Vol. 13, Is. 2. P. 215.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/w13020215>
34. *Rashid R., Shafiq I., Akhter P. et al.* A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2021. Vol. 28, Is. 8. P.1–17. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>
35. *Carolin C. F., Kumar P. S., Saravanan A. et al.* Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review // *J. Environ. Chem. Engineer.* 2017. Vol. 5, Is. 3. P. 2782–2799.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
36. *Hajjaoui H., Soufi A., Boumya W. et al.* Polyaniline/Nanomaterial Composites for the Removal of Heavy Metals by Adsorption: A Review // *J. Compos. Sci.* 2021. Vol. 5, Is. 9. P. 233–251. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs5090233>
37. *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
38. *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.
39. *Xiao G., Tao F. G., Hao S., Li D. Z.* High-Performance and Reproducible Polyaniline Nanowire/Tubes for Removal of Cr(VI) in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, Is. 5. P. 1608–1613. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp1091653>
40. *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>
41. *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>
42. *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>
43. *Samadi A., Xie M., Li J. et al.* Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review // *Chem. Engineer. J.* 2021. Vol. 418. P. 129425.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425>
44. *Makogon V., Nesterivs'ka S., German N., M. Yatsyshyn M.* Synthesis of composites glauconite/polyaniline doped phosphatic acid and their properties // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Iss. 61 (2). P. 363–372.  
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.363>
45. *Salem M. A.* The role of polyaniline salts in the removal of direct blue from aqueous solution: A kinetic study // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70, Is.10. P. 707–714.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.07.001>

46. *Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L. R.* Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon // *J. Hazard. Mater.* 2005. Vol. 124, Is. 1-3. P. 192–199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.003>
47. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59 (2). P. 414–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>
48. *Nesterivs'ka S., Makogon V., Yatsyshyn M.* et al. Adsorption properties of glauconite/polyaniline-phosphate acid composites with regard to Cr(VI) acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61 (2). P. 363–372. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.363>

#### Cr(VI) REMOVAL FROM THE AQUEOUS SOLUTIONS BY THE SAMPLES OF POLYANILINE DOPED WITH PHOSPHORIC ACID

S. Nesterivska<sup>1</sup>, L. Virsta<sup>1</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, M. Sydorko<sup>1</sup>, V. Makogon<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>1</sup>, N. Pandiak<sup>2</sup>, O. Reshetnyak<sup>1</sup>

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

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

Samples of polyaniline (PAN) were synthesized by oxidative polycondensation of aniline in the presence ammonium peroxydisulfate in the aqueous solutions of phosphoric acid (PA) of different concentrations (0.16–3.30 M). Produced polyaniline was in the form of the emeraldine salt of phosphoric acid (PAN–PA). The prepared samples were used to study in the static conditions of their adsorption properties with regard to Cr(VI) from the aqueous solutions of different concentrations, namely 50, 100, 150, 200 and 300 mg/L, accordingly to the following technique: the 10 ml of the K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution with appropriate concentration has been added to the portion of adsorbent sample, recorded time and at certain intervals took samples with a volume of 500 µl. These selected samples have been placed into the quartz cuvette with 2 mm thick and has been photometered. The amount of adsorbed substance was determined by the calibration plot. The adsorption experiments were carried out under the temperature 20±1°C.

It is shown that the percentage of Cr(VI) removal by PAN samples reaches 94–99 %. It was found that the sorption capacity of all PAN–PA samples increases with increasing phosphoric acid concentration in the reaction mixture during synthesis. Analysis of the IR-FT spectra of PAN–PA samples shown that the partial oxidation of the emeraldine salt to pernigraniline takes place in the result of Cr(VI) adsorption. It was demonstrated that this process can be described sufficiently good by Langmuir or Freundlich adsorption isotherms, while the kinetics of process is in good agreement with model of pseudo second order. As a result of research, the possibility of the using of PAN samples, where polymer is doped with phosphoric acid during synthesis, for sorption of Cr(VI) from aqueous solutions without their additional acidification, has been determined.

*Keywords:* polyaniline, Cr(VI) sorption, kinetics.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022