

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

АДСОРБЦІЯ Cr(VI) ПОЛІАНІЛІНОМ ТА КОМПЗИТОМ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН–СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

М. Сидорко¹, С. Нестерівська¹, М. Яцишин¹, І. Марчук¹,
Н. Думанчук², Р. Серкіз¹, А. Зелінський¹, О. Решетняк¹,

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua;

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Досліджено адсорбційні властивості зразків поліаніліну (ПАН) та композита цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) стосовно Cr(VI). Зразки ПАН та Цт/ПАН були приготовлені у 0,5 М водних розчинах сульфатної кислоти (СК) окиснювальною поліконденсацією аніліну амоній пероксидисульфатом відповідно у відсутності та за наявності порошкоподібного цеоліту в реакційній суміші. При цьому молярне співвідношення анілін : амоній пероксидисульфат становило 1 : 1,1, тоді як масове співвідношення анілін : цеоліт – 1 : 1. Утворення ПАН та композита Цт/ПАН підтверджено X-променевим фазовим аналізом, ІЧ–ФП спектроскопією, дериватографічними дослідженнями та результатами вимірювання електропровідності. Аналіз спектральних, термічних та електричних властивостей синтезованих зразків композитів Цт/ПАН показав їхню суттєву відмінність стосовно чистого цеоліту та поліаніліну.

Виявлено, що структура поліаніліну в синтезованих зразках ПАН та Цт/ПАН є аморфною з незначними включеннями кристалітів поліаніліну у вигляді емеральдинової солі СК, осаджених на полікристалічних частинках цеоліту як матриця-носія. Термогравіметричні дослідження зразків ПАН та композитів Цт/ПАН підтвердили склад композитів та залежність їхньої термічної стійкості від вмісту природного мінералу. Отримані значення питомої електропровідності синтезованих зразків композитів цеоліт/поліанілін підтвердили наявність в складі композитів сульфатної кислоти. Результатом дослідження з'ясовано можливість та високу ефективність використання ПАН та композитів Цт/ПАН, в яких поліанілін допований сульфатною кислотою в процесі синтезу, для сорбції Cr(VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, цеоліт/поліанілін, властивості, адсорбція Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>

1. Вступ

Вода відіграє важливу роль для всього живого і неживого. Людина є одним із основних споживачів води. Однак майже 97 % води на землі – це солоня вода океанів та морів. Лише менше 1 % прісної води є легкодоступною для людини [1]. Що ще гірше, забруднення природних вод залишається всезагальною загрозою через

посилення індустріалізації, розвитку міст та сільського господарства. Загальновідомо, що велика кількість токсичних стічних вод, які містять іони чи оксіаніони важких металів, потрапляє безпосередньо або побічно викидається в навколишнє середовище [2, 3]. Сполуки, які містять важкі метали, не піддаються біологічному розкладанню і мають тенденцію накопичуватися в живих тканинах, що призводить до значних витрат для забезпечення здоров'я людини та безпеки навколишнього середовища [4]. Здатність до біоакумулювання важких металів в організмах та їхня висока токсичність завдають значної шкоди здоров'ю людини [5, 6]. Серед переліку важких металів значне місце з токсичності впливу на людський організм посідає хром [7, 8], який займає п'яте місце серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [9].

Хром (Cr) – геохімічний елемент, поширений у гірських породах, ґрунтах, мінеральних глинах, водах та атмосфері [8]. Він входить у десятку елементів за поширеністю в земній мантії [10]. У природі хром зазвичай перебуває у тривалентному стані Cr(III) у вигляді хроматів. Ерозія ґрунтів, вивітрювання гірських порід та їхнє розмивання опадами є головними природними процесами, які збільшують поступлення хрому в озера, річки, лимани, моря та океани [10–12]. Значний внесок у забруднення водного середовища сполуками хрому, крім технологічних процесів, пов'язаних з переробкою хромвмісних руд, вносять також гальванічні виробництва та виробництва, пов'язані зі спеціальною обробкою деревини, текстильні виробництва, виробництва барвників, фарб, тощо [10, 13]. Використання хрому в промислових процесах, головне, стосується сполук Cr(VI). Сполуки, які містять Cr(VI), є добре розчинними, плинними та токсичними. Токсичність Cr(VI) навіть у незначній кількості у 1 000 разів більша, ніж Cr(III), що може спричинити серйозні порушення здоров'я людини [9]. Відновлення Cr(VI) призводить до утворення Cr(III), який утворює осади, які є більш стабільними за різних хімічних умов. Cr(III) менш токсичний, має низьку розчинність, плинність і є необхідним мікроелементом для функціонування організму людини [11, 12]. Cr(VI) легко проникає через клітинні мембрани по неспецифічних аніонних каналах, а Cr(III) абсорбується шляхом пасивної дифузії або фагоцитозу. Внутрішньоклітинні пошкодження, спричинені Cr(VI), здебільшого викликаються реакційно здатними формами кисню, такими як гідроксильні радикали, супероксид та пероксид водню [10].

Завдяки хорошій розчинності Cr(VI), залежно від рН водного розчину та загальної концентрації Cr(VI), може перебувати в декількох оксіаніонних формах, як-от хромату (CrO_4^{2-}), дихромату ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) та гідроген хромату (HCrO_4^-) [14]. В межах концентрацій Cr(VI) від $0,05\text{--}300\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ домінуючими є такі види частинок: за $\text{pH} < 1$ – H_2CrO_4 ; за $\text{pH} 1\text{--}6,5$ – HCrO_4^- ; за $\text{pH} > 6,5$ – CrO_4^{2-} . За концентрації понад $300\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Cr(VI) в межах $\text{pH} 1\text{--}6,5$ переважає $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [15]. Відносна кількість кожного виду оксіаніонних форм Cr(VI) сильно пов'язана з рН розчинів [14, 16]. Концентрація хрому у прісній та морській воді коливається в межах $0,1\text{--}117$ та $0,2\text{--}50\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, відповідно, [8]. Наявність і співвідношення між Cr(III) і Cr(VI) у природних водах залежать від різних процесів, як-от хімічне та фотохімічне окисно-відновне перетворення, попадання в атмосферу/розчинення та реакції адсорбції/десорбції на природних об'єктах [17]. Кислотні середовища з високим вмістом органіки сприяють відновленню Cr(VI) до нетоксичного Cr(III). Однак за наявності звичайних мінералів, особливо таких, які містять оксиди Mn(IV),

відбувається зворотний процес окиснення Cr(III) до Cr(VI) [9]. Через свою високу токсичність та вплив на навколишнє середовище вміст Cr(VI) у стічних водах упродовж тривалого часу [7, 8] суворо контролюється законодавством різних країн і не повинен перевищувати $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [18].

Однак хром є важливим мікроелементом для функціонування людського організму. Одним із прикладів потреби хрому є вживання солодощів, на травлення яких витрачається мінерал хром. Отже, він потрібен тоді, коли ми споживаємо солодощі. При нестачі хрому хочеться солодкого ... зачароване коло, яке іноді розірвати важко.

Результати досліджень, присвячені проблематиці утилізації важких металів зокрема Cr(VI) із стічних вод, проаналізовано у великій кількості праць [14–16, 18–20].

Популярними серед дослідників, можливими адсорбентами важких металів є електропровідні полімери (ЕПП), особливо поліанілін (ПАН / PAn). У впорядкованій структурі макромолекул ПАН $[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$ наявні аміно ($-NH-$) та іміно ($-N=$) групи, завдяки яким він проявляє адсорбційні властивості [20]. Поєднання бензеноїдних (B) та хіноїдних (Q) циклів через аміно- та іміногрупи надає макромолекулам ПАН певної жорсткості. Ступінь окиснення (y) ПАН та кількість елементарних ланок (x) у макромолекулі залежить від умов синтезу. Ступінь окиснення полімеру можна змінювати від повністю відновленого стану – лейкоемальдину (ЛЕм, $y = 1$), наполовину окисненого стану – емеральдину (Ем, $y = 0,5$), окисненого на 75 % стану – ніграніліну (НАн, $y = 0,25$) до повністю окисненого стану – перніграніліну (ПнАН, $y = 0$) [21].

Емеральдин є найбільш стійкою і поширеною формою поліаніліну завдяки відносній дешевизні, високій термічній стійкості, екологічності, простоті синтезу, хімії допування/дедопування тощо [22]. Наявна пара електронів в атомах нітрогену аміно ($-NH$) та іміно ($-N=$) груп у макромолекулярних ланцюгах робить ці групи хорошими адсорбційними центрами, які сприяють електростатичній адсорбції різних іонів [23]. Протонування поліаніліну розчинами різних кислот посилює його адсорбційні властивості. А здатність до багаторазового протонування та депротонування в розчинах різних кислот та основ сприяє зміні форм-станів ПАН [21]. Саме різноманітність форм-станів ПАН робить ефективним процес детоксикації Cr(VI), який може бути ефективно відновлений до Cr(III) завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів ПАН [24].

Поліанілін, як показано в працях [25–27], може успішно видаляти Cr(VI) із вод різного походження. Важливим недоліком ПАН є його порошкоподібний стан, що сприяє злипанню мікро- та наночастинок. Для запобігання цьому ефекту та посилення адсорбційних властивостей ПАН стосовно Cr(VI) синтезують композити поліаніліну з природними мінералами (мінеральними глинами), як-от бентоніту [28, 29], глауконіту [30, 31], ігнімбриту [32], каоліну [29], монтморилоніту [33], палегорськіту [34], сепіоліту [35], цеоліту [36–38] та ін. Відомо, що самі природні мінерали (ПМ) не мають високої адсорбційної ємності стосовно важких металів та хрому зокрема [28, 39, 40].

Україна багата родовищами цеоліту (Цт/Zt), важливим із яких є Сокирянське родовище в Закарпатській області. Однак український Цт практично не досліджують як компонент композитних матеріалів із ЕПП та ПАН зокрема.

Як показано вище, композити ПМ із поліаніліном є добрими адсорбентами для отруйних оксіаніонів Cr(VI) та іонів Cr(III). З цього огляду цікавим є дослідження композитів цеоліту з поліаніліном, синтезованих у водних розчинах сульфатної кислоти, в яких відбувається допування поліаніліну H_2SO_4 впродовж синтезу як сорбентів Cr(VI). Осадження ПАН на частинки дисперсного Цт може бути однією зі стратегій одержання дешевих і ефективних сорбентів важких металів і хрому зокрема. Композитні матеріали на основі цеоліту та поліаніліну можна апробувати для кількісного поглинання Cr(VI) з можливістю їхнього регенерування для багаторазового використання. Крім того, наявність пор у цеоліті може значно збільшувати площу поверхні приготовлених сорбентів. Цікаво було також визначити та порівняти сорбційні властивості зразків ПАН та Цт/ПАН за співвідношення $\sim 1 : 1$ стосовно Cr(VI).

2. Експериментальна частина

Реактиви та матеріали

Для синтезу ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан), заздалегідь перегнаний під вакуумом, та амоній пероксодисульфат (АПС) (виробник Aldrich); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , приготовлений з фіксаналів фірми "Merck". Розчини $K_2Cr_2O_7$ готували з фіксаналів Черкаського заводу хімічних реактивів. Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок до 20 мкм та заздалегідь просушеним за 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного цеоліту описано в праці [41].

Методика синтезу ПАН

Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М водному розчині H_2SO_4 . 2,67 г АПС теж розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . Впродовж години до розчину Ан прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали дистильованою водою до нейтральної реакції фільтрату.

Методика синтезу композита Цт/ПАН (Zt/PAn)

Для синтезу зразка Цт/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М H_2SO_4 , а наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . До розчину аніліну додавали 1 г Цт і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, тоді впродовж другої години прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Композит Цт/ПАН промивали і виділяли як і ПАН [30].

Зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С і вакуумі 0,9 атм, подрібнювали і використовували. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН були допованими H_2SO_4 в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

Методи досліджень

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки ДРОН-5-04 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) з кроком сканування $2\theta = 0,01^\circ$ в межах $2\theta = 5\text{--}50^\circ$. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4 000–650 cm^{-1} з кроком сканування 5 cm^{-1} . Електропровідність

таблетованих зразків визначали за методикою [42]. 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.

X-променево-флуоресцентний аналіз зразків проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO.

Адсорбційні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за смугою поглинання електронного спектра за 350 нм (рис. 1, а), який записували в межах 350–600 нм із кроком 10 нм. Товщина кварцової кювети становила 2 мм.

Методика адсорбційних досліджень

Адсорбцію Cr(VI) досліджували в статичних умовах за методикою [31]: наважку (0,1 г) адсорбенту (ПАН чи композита Цг/ПАН) заливали 10 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ концентрацій (100 або 200 або 300 або 400 або 500 мг/л) фіксували час і через певні проміжки часу відбирали проби об'ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету і фотометрували. Температура дослідів становила 20 ± 1 °C. Кількість адсорбованого Cr(VI) визначали за градувальною кривою рис. 1, б.

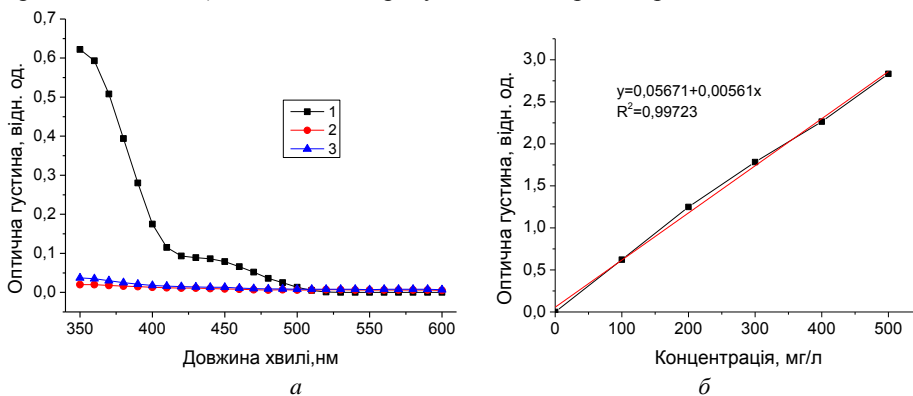


Рис. 1. Електронні спектри розчинів Cr(VI) (а). Градувальний графік: залежність оптичної густини розчину від концентрації Cr(VI) (б)

Fig. 1. Electronic spectra of Cr(VI) solutions (а). Graduation graph: dependence of the solution optical density on Cr(VI) concentration (б)

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

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

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням

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

де A_p – кількість Cr(VI) адсорбованого за рівноваги, моль/г чи мг/г; C_0 – початкова концентрація Cr(VI), моль/л; C_p – рівноважна концентрація Cr(VI), моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбента, використаного в експерименті, г.

Кінетику сорбції Cr(VI) аналізували за допомогою кінетичного рівняння реакції псевдо-другого порядку:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_p^2} + \frac{t}{q_p}, \quad (3)$$

де t – час сорбції, хв; q_t і q_p – кількість сорбованого Cr(VI) впродовж певного часу (t) та рівноважне значення, мг/г, відповідно; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, г/мг хв⁻¹.

Для дослідження сорбції застосовано лінеаризовані форми рівнянь ізотерм Ленгмюра (4) та Фрейндліха (5) [26, 43]:

$$\frac{1}{q_p} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b C_p}, \quad (4)$$

$$\log q_p = \log K + \frac{1}{n} \log C_p, \quad (5)$$

де C_p – рівноважна концентрація Cr(VI) в розчині, мг/л; q_p – кількість сорбенту, адсорбованого на одиницю маси, мг/г; Q_0 і b – константи Ленгмюра, пов'язані з адсорбційною здатністю та швидкістю адсорбції, відповідно; K і $1/n$ – константи Фрейндліха, які приблизно відповідають адсорбційній здатності та коефіцієнту неоднорідності, що є відхиленням від лінійності адсорбції, відповідно.

Аналіз рівняння Ленгмюра робили на основі безрозмірного параметра рівноваги (R_L), також відомого як коефіцієнт розподілу, за рівнянням [26, 43]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}, \quad (6)$$

де b , л/мг – константа Ленгмюра; C_0 , мг/л – початкова найвища концентрація іона металу.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Структура зразків

На рис. 2, а зображено дифрактограми та ІЧ-ФП спектри зразків ПАН та композита Цт/ПАН. Зменшення інтенсивності дифракційних піків Цт у композиті є ознакою покриття їхньої поверхні шаром ПАН [35, 36]. Детальний опис дифрактограм наведено в [35, 36].

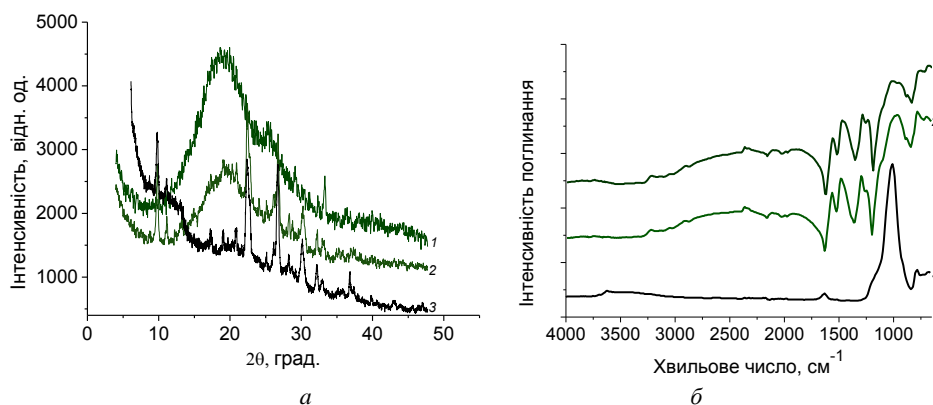


Рис. 2. Дифрактограми (а) та ІЧ-ФП спектри (б) зразків: 1 – ПАН;
2 – Цт/ПАН; 3 – Цт

Fig. 2. X-ray diffractograms (a) and FT-IR spectra (b) of the following samples:
1 – PAN; 2 – Zt/PAN; 3 – Zt

Наявність характеристичних смуг в ІЧ-ФП спектрах (рис. 2, б, крива 1), властивих для поліаніліну за $1\,558,3$; $1\,473,2$; $1\,285,9$; $1\,235,7$; $1\,117,1$ та $774,4\text{ см}^{-1}$, відповідають валентним коливанням груп атомів, які є ключовими в будові макромолекул поліаніліну [36, 38, 40] і підтверджують його ідентичність. Ці самі смуги простежуються і в ІЧ-ФП спектрах композита (рис. 2, б, крива 2). Інтенсивність характеристичних смуг, властивих для ПАН у спектрах обидвох зразків, є практично сумірною, що може засвідчувати про однакову товщину отриманого шару ПАН. ІЧ-ФП спектр Цт (рис. 2, б, крива 3) відповідає спектру цього мінералу [38, 40]. В спектрі композита Цт/ПАН наявна характеристична для Цт гостра інтенсивна смуга за $1\,030\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням Si–O і Si–O–Si груп [38, 40]. Значне зменшення її інтенсивності в ІЧ-ФП спектрі композита засвідчує про наявність шару ПАН на поверхні частинок Цт.

Електропровідність зразків

Питомі електропровідності зразків становлять ПАН – $3,83 \times 10^{-3}\text{ См/см}$ і Цт/ПАН – $2,90 \times 10^{-3}\text{ См/см}$, що підтверджує наявність у складі зразків H_2SO_4 як допанта. Нижчі значення питомої електропровідності зразка Цт/ПАН зумовлені наявністю цеоліту.

Термічний аналіз

На рис. 3 наведено криві термогравіметричного аналізу (ТГ) зразків Цт, ПАН та композита Цт/ПАН. Як бачимо з ТГ-кривої зразка Цт (рис. 3), втрата маси зразком, що протікає в одну стадію від ~ 50 до $800\text{ }^\circ\text{C}$, становить $\sim 11\%$ і зумовлена виділенням адсорбованої та залишкової цеолітної води [40]. Втрата маси зразками ПАН та композита Цт/ПАН становить ~ 100 та $\sim 53\text{--}55\%$, відповідно. Очевидно, що втрата маси ПАН та Цт/ПАН, головню, зумовлена видаленням фізично зв'язаної води, видаленням допанта і води та розкладом ПАН [40].

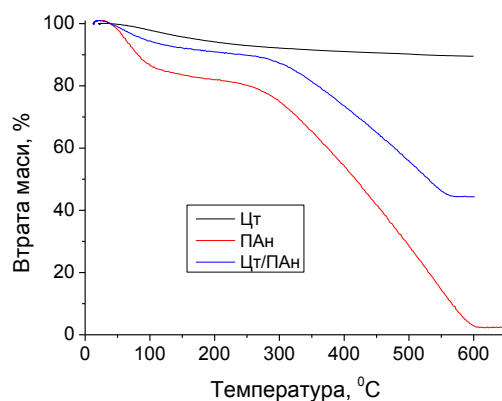


Рис. 3. ТГ- криві Цт і синтезованих зразків ПАН і Цт/ПАН
Fig. 3. Thermogravimetric curves of Zt and synthesized samples of PAn and Zt/PAn

Аналіз ТГ-кривих засвідчує, що вміст ПАН у композиті Цт/ПАН становить ~50 %. Термічні властивості отриманого Цт/ПАН свідчать про його композитний характер.

Адсорбційні дослідження

Як бачимо з кінетичних залежностей (див. рис. 4), видалення Cr(VI) зразком ПАН та зразком Цт/ПАН відбувається у дві стадії. Перша протікає з високою швидкістю впродовж короткого часу ~60 хв і сягає практично 93–95 % видалення всього Cr(VI) для вихідних концентрацій Cr(VI) 100, 200 і 300 мг/л. За вихідних концентрацій Cr(VI) 400 і 500 мг/л видалення Cr(VI) в першій стадії досягається за ~60 хв і сягає практично 90 і 80 %, відповідно. Після чого швидкість сорбції значно зменшується і є тривалішою. Видалення Cr(VI) зразком Цт/ПАН за перших 60 хв (перша стадія) за вихідних концентрацій 100, 200 і 300 мг/г сягає 93, 82 і 77 %, відповідно. За вихідних концентрацій Cr(VI) 400 і 500 мг/г видалення хрому з водного розчину в першій стадії становить 62 і 55 %, відповідно. В другій стадії досягається практично 98–100 % видалення хрому з досліджуваних розчинів. Наявність двох стадій на кінетичних кривих видалення Cr(VI) композитом може бути зумовлена як вичерпанням абсорбату, так і його проникненням в структуру полімерного шару на поверхні частинок Цт. Криві видалення та сорбції Cr(VI) на рис. 4 і 5 не наведені через малі значення (2–3 %). Частинки цеоліту покриті, як бачимо з рис. 2, товстим шаром ПАН.

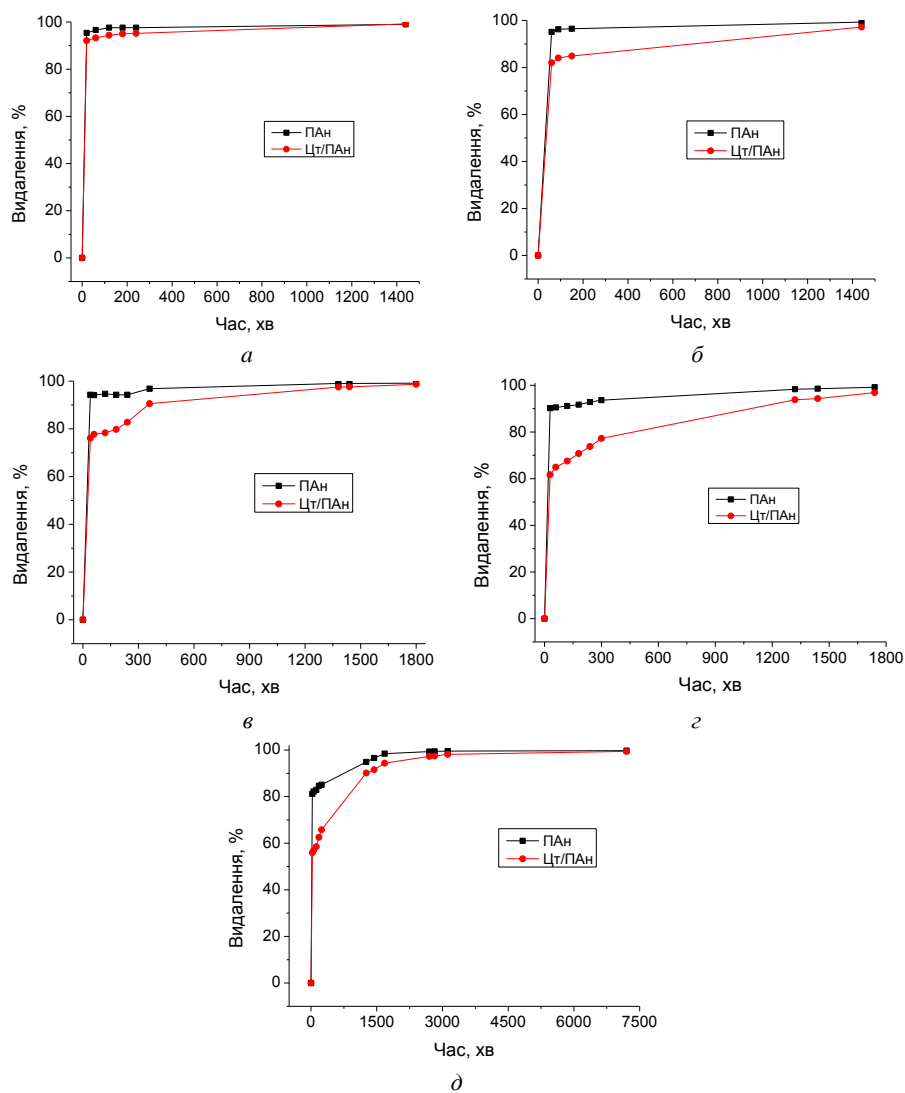


Рис. 4. Кінетика видалення Cr(VI) досліджуваними адсорбентами з розчинів концентрацією, мг/л: а – 100; б – 200; в – 300; г – 400; д – 500
Fig. 4. Kinetics of Cr(VI) removal by the studied adsorbents from the solutions with concentration, mg/L: a – 100; b – 200; c – 300; d – 400; e – 500

Як бачимо з рис. 3, вміст ПАН у композитах Цт/ПАН є практично вдвічі меншим за вміст поліаніліну в зразку ПАН. Однак відсоток видалення Cr(VI) є практично однаковим.

На рис. 5 зображено кінетичні криві сорбції Cr(VI) досліджуваними зразками з розчинів різної концентрації.

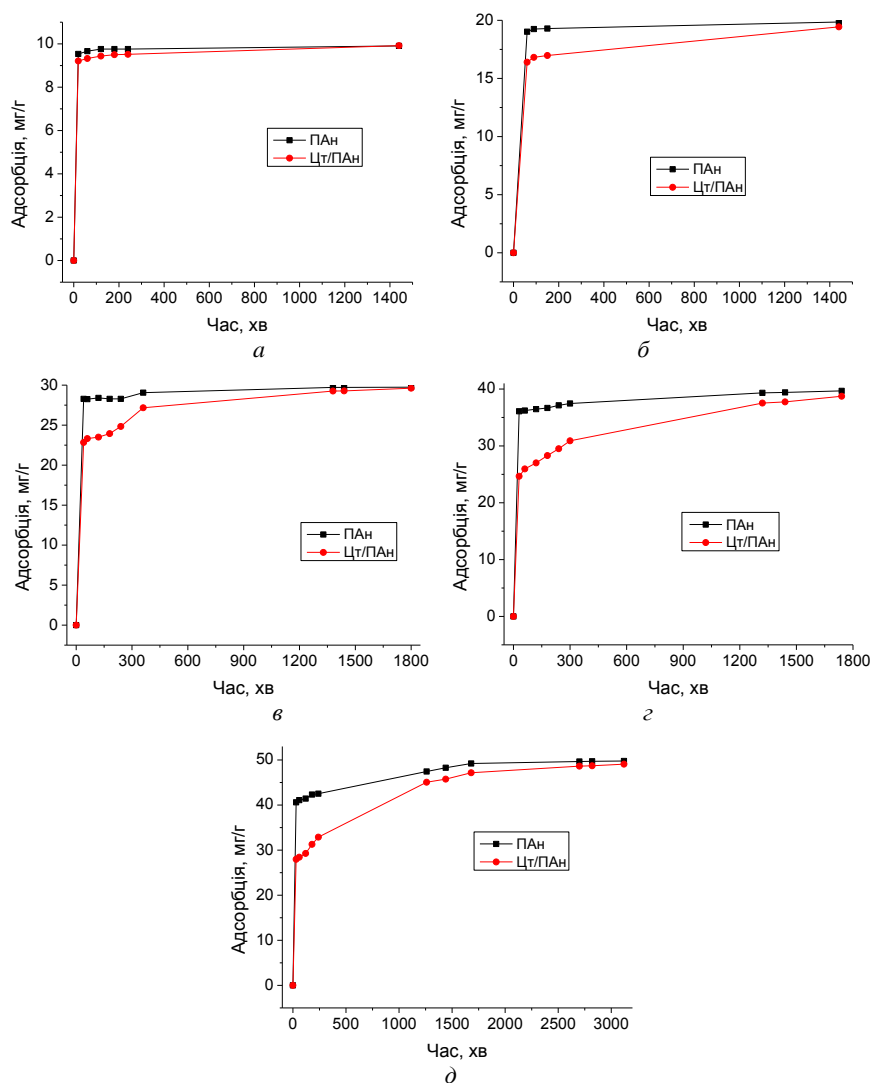


Рис. 5. Кінетика сорбції Cr(VI) досліджуваними адсорбентами з розчинів концентрацією, мг/л: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300; *d* – 400; *e* – 500

Fig. 5. Kinetics of Cr(VI) sorption by the studied adsorbents from the solutions with concentration, mg/L: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300; *d* – 400; *e* – 500

Зміна характеру кінетичних кривих (наявність перегину) (див. рис. 5, *c*–*e*) може засвідчувати про зміну механізму процесу. Одним із пояснень може бути швидке вичерпання поверхневих сорбційних центрів макромолекул ПАН. Після чого відбувається повільніше проникнення оксіаніонів Cr(VI) всередину макромолекулярних клубків агрегатів ПАН до місць адсорбції.

Для розуміння та пояснення механізму перебігу адсорбції ми застосували кінетичну модель псевдо-другого порядку, яка залежить від кількості сорбованого на поверхні адсорбенту адсорбтиву і кількості, сорбованого Cr(VI) за досягнення рівноваги. Як бачимо з рис. 6, залежності $t/q_t = f(t)$ є строго лінійними. Залежності величин адсорбції від початкових значень концентрацій Cr(VI), зображені на рис. 6, *e* як для визначених експериментально, так і розрахованих за рівняннями ізотерм, є також строго лінійними.

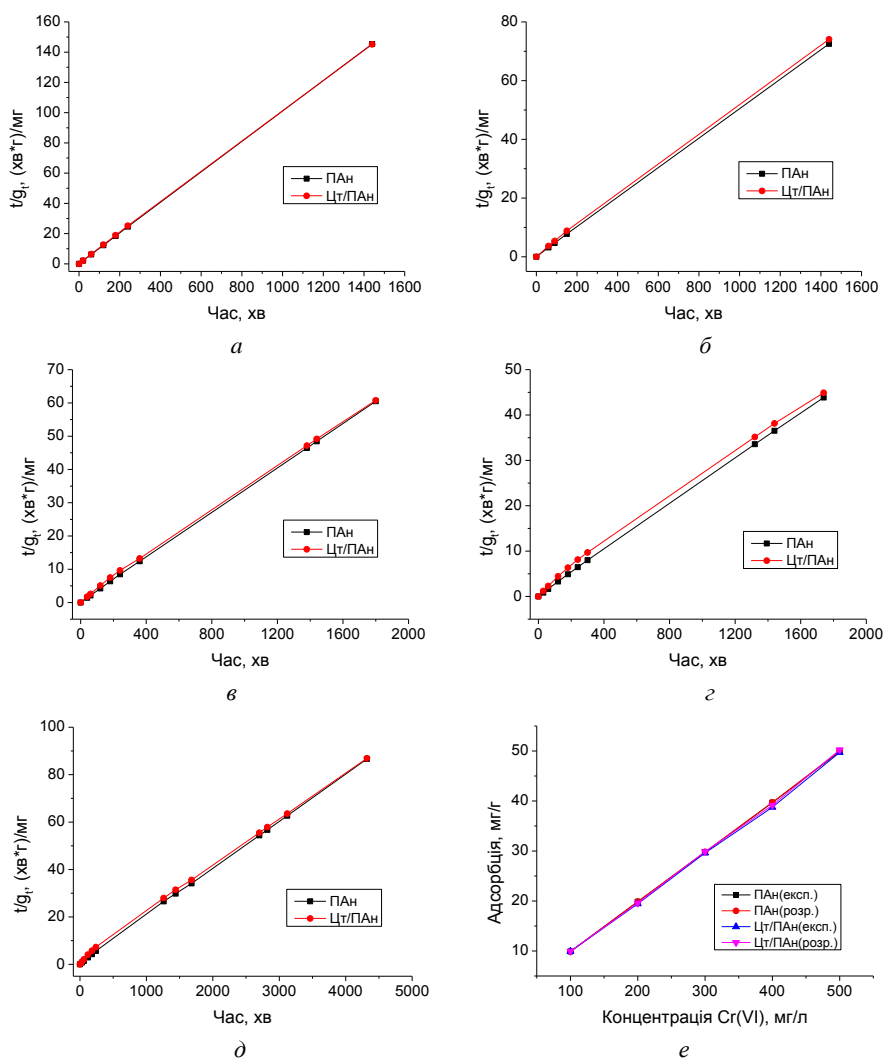


Рис. 6. Криві сорбції Cr(VI) досліджуваними адсорбентами (а–д) відповідно до кінетичної моделі псевдо-другого порядку за початкової концентрації розчину, мг/л: а – 100; б – 200; в – 300; г – 400; д – 500, а також залежність величини адсорбції Cr(VI) від концентрації вихідного розчину (е)

Fig. 6. Curves of Cr(VI) sorption by studied adsorbents (a–e) accordingly to pseudo-second order kinetic model under initial concentration of the solution, mg/L: a – 100; b – 200; c – 300; d – 400; e – 500, and the dependence of adsorption value from the concentration of initial solution (f)

Значення констант швидкостей сорбції (k_2) зразком ПАН є вищими за аналогічні значення, властиві для зразка Цт/ПАН. За збільшення концентрації Cr(VI) простежується зменшення константи сорбції обох типів зразків. Коефіцієнти кореляції (R^2) є задовільними величинами (див. табл. 1).

Таблиця 1

Параметри сорбції Cr(VI) композитами Цт/ПАН, розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдо-другого порядку

Table 1

Cr(VI) sorption parameters by Zt/PAn composites calculated by the linearized equation of the pseudo-second order kinetic model

Зразки	Концентрація, мг/л	k_2 , мг/г*хв	R^2	Сорбція Cr(VI), мг/г	
				розрахована	експериментальна
ПАН	100	0,058	0,9999	9,91	9,90
	200	0,020	0,9999	19,89	19,86
	300	0,0056	0,9999	29,83	29,75
	400	0,0026	0,9999	39,73	39,68
	500	0,00074	0,9998	50,01	49,87
Цт/ПАН	100	0,021	0,9999	9,94	9,92
	200	0,004	0,9997	19,58	19,44
	300	0,0013	0,9994	29,88	29,61
	400	0,00056	0,9981	39,15	38,75
	500	0,00024	0,9999	50,23	49,72

Значення констант швидкості сорбції (k_2) сумірні зі значеннями, наведеними в праці [42], і мають тенденцію до зниження за збільшення концентрації Cr(VI) в розчинах. Зменшення значень k_2 зі збільшенням концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах зумовлено як конкурентною сорбцією Cr(VI) на поверхневих адсорбційних центрах частинок ПАН та Цт/ПАН (табл. 1), так і їхнім проникненням у міжмолекулярні простори агрегатів ПАН. Розраховані значення величин сорбції практично збігаються з експериментальними значеннями, отриманими по завершенню процесу (табл. 1).

Для повноти розуміння процесу адсорбції Cr(VI) досліджуваними зразками ми спробували її описати за допомогою ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. На рис. 7 зображено ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха в лінеаризованих формах.

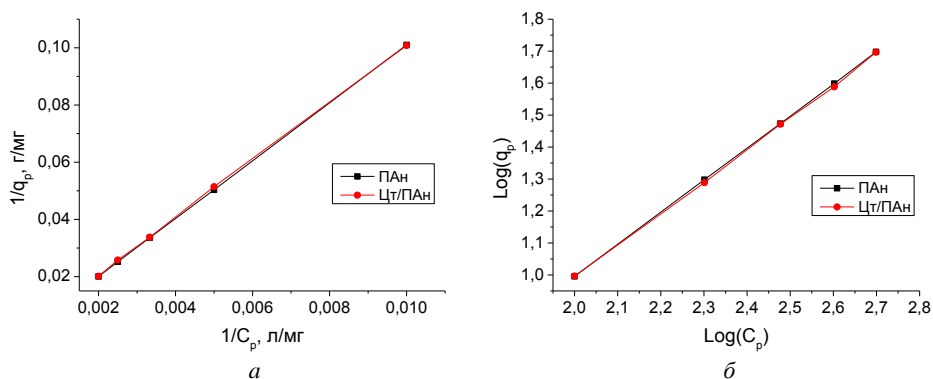


Рис. 7. Ізотерми Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б) для адсорбції іонів Cr(VI) синтезованими зразками ПАН та композитів Цт/ПАН
Fig. 7. Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms of the adsorption of Cr(VI) ions by synthesized samples of PAn and Zt/PAn composites

Визначені з цих ізотерм адсорбційні параметри занесено в табл. 2. Як бачимо з рис. 7 і табл. 2, обидві моделі ізотерм адсорбції, як-от Ленгмюра та Фрейндліха, дуже добре описують процес адсорбції Cr(VI) зразками досліджуваних адсорбентів із водних модельних розчинів. Це може засвідчувати не тільки про моношарову адсорбцію, а й сорбцію – поглинання об'ємом [26].

Таблиця 2

Параметри ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха

Table 2

Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms

Зразок	Ізотерми					
	Ленгмюра			Фрейндліха		
	$q_p, \text{ мг/г}$	$b, \text{ л/мг}$ 10^{-5}	R^2	$K, (\text{мг}^{1-n} \cdot \text{л}^n / \text{г})$	n	R^2
ПАН	7377,41	1,34	0,9999	0,098	0,997	0,9999
Цт/ПАН	2228,19	4,46	0,9997	0,099	1,002	0,9995

Оціночні значення адсорбційної ємності зразка ПАН та Цт/ПАН (табл. 2) становлять 7 377,41 та 2 228,19 мг/г адсорбенту, відповідно. Розраховані за рівнянням (6) коефіцієнти розподілу R_L становлять 0,99 як для ПАН, так і для Цт/ПАН, що свідчить про сприятливий перебіг адсорбції за цих умов [26, 42]. Чисельні значення коефіцієнта (n) рівняння Фрейндліха свідчать про однорідність поверхні адсорбенту і на фізичну адсорбцію Cr(VI).

Як бачимо з рис. 5 та 6, кінетика адсорбції підпорядковується моделі псевдо-другого порядку. Можна з високою достовірністю стверджувати, що адсорбція Cr(VI) відбувається за механізмами як специфічної, так і неспецифічної адсорбції, тоді як етап контролю швидкості включає як процеси дифузії в плівці ПАН на поверхні частинок Цт, так і всередині агрегованих частинок сорбентів.

ІЧ–ФП спектри зразків після сорбції Cr(VI)

На рис. 8 зображено ІЧ–ФП спектри зразків ПАН та Цт/ПАН після сорбції Cr(VI). Як бачимо, ІЧ–ФП спектри відрізняються від спектрів вихідних зразків (див. рис. 2), що, очевидно, зумовлено впливом адсорбенту на молекулярні структури ПАН як в зразку чистого ПАН, так і в зразку Цт/ПАН.

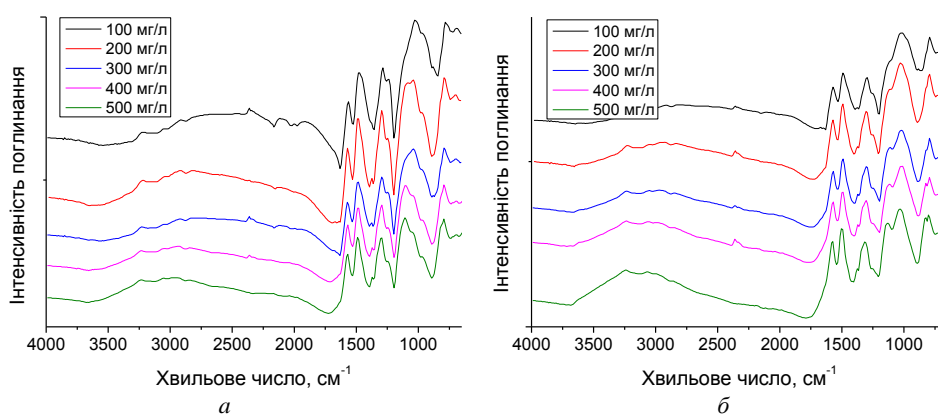


Рис. 8. ІЧ–ФП спектри зразків після адсорбції Cr(VI): *a* – ПАН; *б* – Цт/ПАН
Fig. 8. FT-IR spectra of samples after Cr(VI) adsorption: *a* – PAN; *b* – Zt/PAN

Подібні відмінності в спектрах простежували автори праці [44]. Варто зауважити, що на рис. 8 спектри спеціально зміщені вгору для кращої наглядності.

Адсорбований Cr(VI) відновлюється Ем сіллю ПАН до Cr(III), який міцно комплексується макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище. Відносне зменшення інтенсивності хіноїдного циклу стосовно бензеноїдного (див. рис. 8) засвідчує про часткове окиснення емеральдину до перніграніліну [26, 44].

X-променево-флуоресцентний аналіз зразків

Для визначення наявності на поверхні адсорбентів видаленого Cr(VI) із розчинів у сухих залишках ми провели визначення вмісту загального Cr за допомогою X-променево-флуоресцентного аналізу (XRF). Його зазвичай використовують для виявлення майже всіх елементів з періодичної таблиці з використанням різних типів зразків, таких як рідини, ґрунти, метали та пластмаси [45]. XRF метод як і всі інші, зазвичай, має помилки залежно від елемента і його концентрації. Однак результати можуть бути досить інформативними.

X-променево-флуоресцентні спектри (див. рис. 9) сухих зразків ПАН та Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із водних розчинів з концентрацією сорбтиву дорівнює 300 мг/л. Гострий інтенсивний дифракційний пік за 5,55 кеВ і менш інтенсивний за 5,95 кеВ свідчать про високий вміст хрому у зразках після сорбції. Результати визначень наведено в табл. 3.

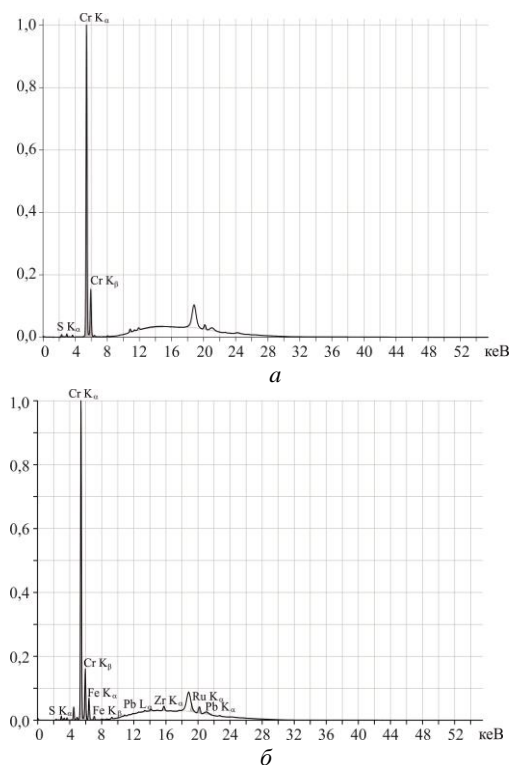


Рис. 9. X-променево-флуоресцентні спектри зразків після сорбції Cr(VI): а – PAN; б – Цт/PAN
Fig 9. X-ray fluorescence spectra of samples after sorption of Cr(VI): a – PAN; b – Zt/PAN

Таблиця 3

Результати X-променево-флуоресцентного аналізу розчинів Cr(VI) та зразків PAN та Цт/PAN до і після адсорбції Cr(VI)

Table 3

The results of the X-ray fluorescence analysis of Cr(VI) solutions, PAN and Zt/PAN samples before and after Cr(VI) adsorption

Концентрація Cr у вихідних розчинах, мг/г	Вміст Cr у зразках, %		
	До адсорбції в розчині	Після адсорбції в розчині	У зразках після адсорбції*
Зразок PAN			
100	0,1279±0,0096	0,0624±0,0079	24,7815±0,0817
200	0,2657±0,0125	0,0902±0,0085	43,6492±0,0721
300	0,3865±0,0147	0,1254±0,0095	49,8962±0,0495
400	0,4836±0,0163	0,1336±0,0095	59,7386±0,0492
500	0,6722±0,0185	0,1370±0,0095	70,5670±0,0334
Зразок Цт/PAN			
100	0,1279±0,0096	0,0554±0,0077	21,4699±0,0750
200	0,2657±0,0125	0,0457±0,0075	28,6426±0,0606
300	0,3865±0,0147	0,0742±0,0082	40,6110±0,0588
400	0,4836±0,0163	0,0828±0,0083	46,3300±0,0557
500	0,6722±0,0185	0,1050±0,0089	57,5015±0,0486

*Примітка: зразки сухі.

Деяка відмінність у значеннях відсотків сорбованого хрому зразком Цт/ПАН від значень сорбованого хрому зразком ПАН (див. табл. 3) зумовлена значно меншим (~ удвічі) вмістом ПАН у композиті. Адже основним сорбентом хрому є ПАН нанесений на поверхню частинок цеоліту.

Як бачимо з результатів рентгено-флуоресцентного аналізу вміст хрому в розчинах після сорбції є дуже малим, а адсорбований хром міститься, головню, у зразках ПАН та Цт/ПАН. За умов проведення експерименту утворюваний відновленням Cr(III) чудово адсорбується поліаніліном [44].

СЕМ-зображення зразків адсорбентів

На рис. 10 наведено СЕМ-зображення зразків адсорбентів до і після сорбційних досліджень. Як бачимо, між зображеннями зразка ПАН (див. рис. 10, *a*) і зразка Цт/ПАН (див. рис. 10, *b*) до сорбції простежується значна відмінність. Частинки порошка ПАН мають форму різнорозмірних агрегатів (~0,5–15 мкм) тоді, як частинки зразка Цт/ПАН є губкоподібними агрегатами без чітко означених контурів (див. рис. 10, *b*). Частинки зразків ПАН після сорбції Cr(VI) набувають губчасту структуру (див. рис. 10, *c–i*). Частинки зразків Цт/ПАН після сорбції Cr(VI) є більш загрегованими (див. рис. 10, *c–i*). Як бачимо, між цими зразками існує відмінність, зумовлена впливом процесу сорбції і наявністю на поверхні зразків продуктів відновлення. Губчасті структури зразків ПАН після сорбції утворюються внаслідок розрихлення агрегованих дрібних гранул проникненням у їхній об'єм оксіаніонів Cr(VI) [27]. Структура губки більш компактна і щільна у зразках ПАН після сорбції Cr(VI) із розчинів з концентрацією 100–300 мг/л (див. рис. 10, *e, d, e*). Це може бути зумовлено зв'язуванням наноагрегатів ПАН чи макромолекулярних клубків оксіаніонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і CrO_4^{2-} , які за умов проведення сорбційних досліджень перебувають у розчині.

Із аналізу СЕМ-зображень зразків бачимо, що зі збільшенням концентрації Cr(VI) у розчинах до адсорбції змінюється морфологія частинок сорбентів після завершення адсорбції.

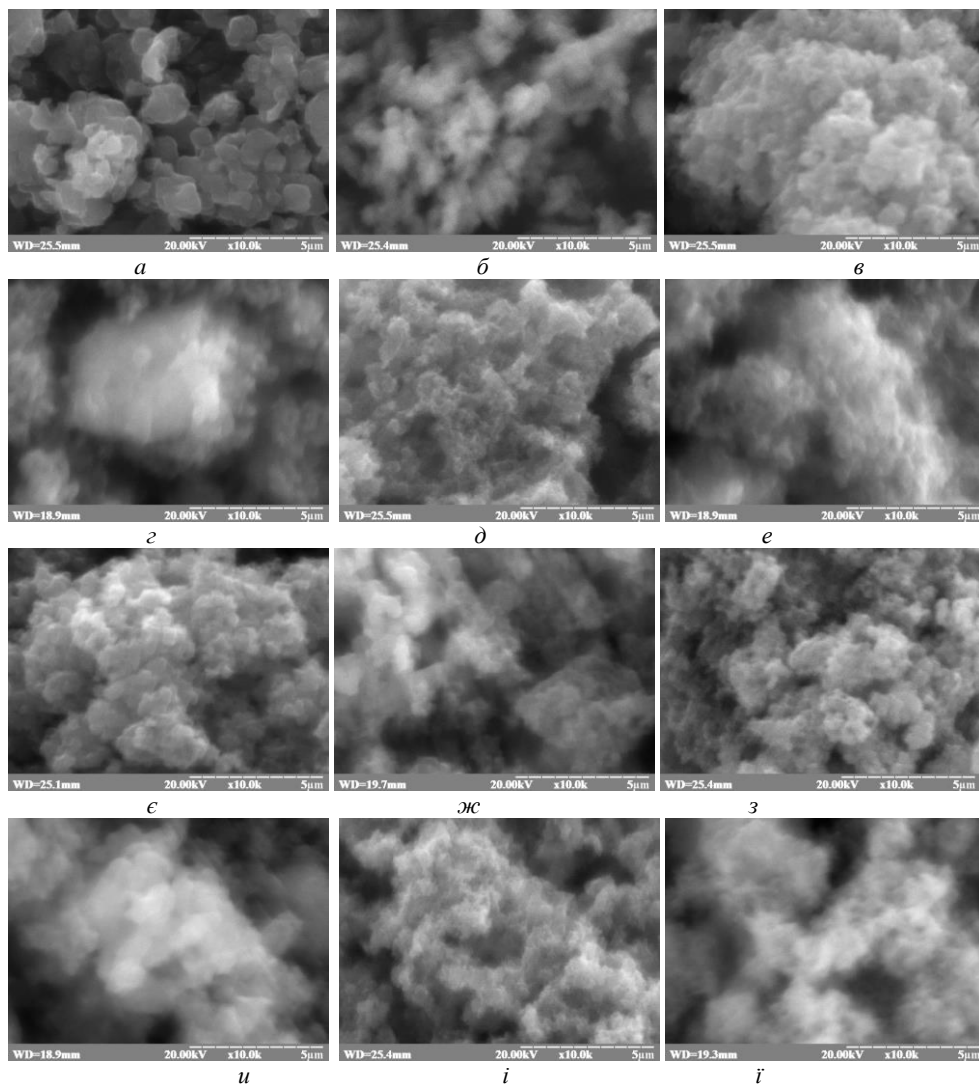


Рис. 10. СЕМ-зображення зразків ПАН (*а, в, д, е, ж, з, і*) та Цт/ПАН (*б, г, е, ж, и, ї*) до (*а, б*) та після (*в-ї*) адсорбції Cr(VI) з розчинів концентрацією, мг/л: *в, г* – 100; *д, е* – 200; *ж, з* – 300; *и, і* – 400; *ї, ї* – 500

Fig. 10. SEM-images of PAN (*a, c, e, g, i, k*) and Zt/PAN (*b, d, f, h, g, l*) samples before (*a, b*) and after (*c-l*) adsorption of Cr(VI) from the solutions with concentration, mg/L: *c, d* – 100; *e, f* – 200; *g, h* – 300; *i, j* – 400; *k, l* – 500

На рис. 11, як приклад, зображено ЕДХ спектри зразків ПАН та Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчинів з початковими концентраціями сорбтиву 200 і 400 мг/л.

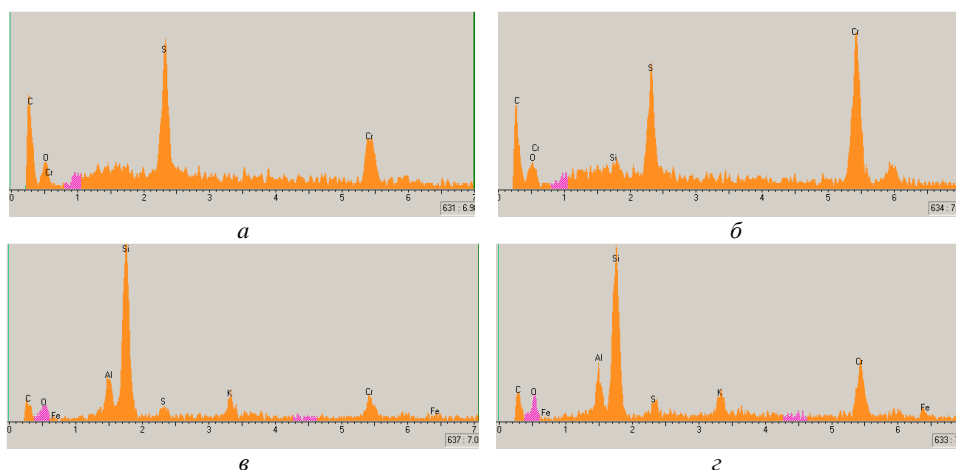


Рис. 11. ЕДХ спектри зразків ПАН – а, б і Цт/ПАН – в, г після адсорбції Cr(VI) із розчинів концентрацією, мг/л: а, в– 200; б, г– 400

Fig. 11. EDX spectra of the PAN (a, б) and Zt/PAN (в, г) samples after adsorption of Cr(VI) from solutions with concentration, mg/L: а, в – 200; б, г – 400

Із рис. 11 бачимо, що вміст хрому (пік за 5,45 кеВ), сорбованого зразками ПАН і Цт/ПАН, є вищим у зразках, які були у розчині сорбтиву з вищою концентрацією.

Механізм адсорбції досліджено за допомогою математичної обробки експериментальних даних, побудови ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха в лінеаризованій формі, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, сканувальної електронної мікроскопії, енерго-дисперсійної спектроскопії та X-променево-флуоресцентного аналізів. Результати засвідчують про високий ступінь поглинання сорбтиву і про часткове відновлення Cr(VI) до Cr(III). Видалення Cr(VI), головню, пов'язане з електростатичним притяганням та можливим хелатуванням частинок Cr(VI)/Cr(III) з протонуваними азотовмісними функціональними групами ($-\text{NH}^+$, $-\text{NH}-$) як на поверхнях зразків ПАН і Цт/ПАН, так і в мікро- та наноагрегатах зразків цих адсорбентів.

4. Висновки

Синтез та дослідження структурних властивостей зразків поліаніліну та композиту цеоліт/поліаніліну отриманих хімічною окисуювальною конденсацією аніліну в 0,5 М водному розчині H_2SO_4 , показали, що поліанілін на поверхні мікрочастинок цеоліту утворює пористі шари. Для адсорбції Cr(VI) використовували зразки ПАН та композита Цт/ПАН, у яких поліанілін був доповнений у процесі синтезу, тобто без додаткової стадії промивання розчином H_2SO_4 .

Аналіз кінетичних залежностей показав, що адсорбція Cr(VI) досліджуваними зразками ПАН і Цт/ПАН відбувається у дві стадії. Перша стадія адсорбції Cr(VI) протікає з високою швидкістю впродовж ~60 хв і сягає високих значень поглинання Cr(VI)

з водного розчину. Збільшення початкової концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до деякого зменшення відсотків поглинання як зразком ПАН, так і зразком Цт/ПАН. Перебіг другої стадії адсорбції, очевидно, яка протікає як сорбція є тривалішою і також залежить від початкових концентрацій розчинів. У другій стадії досягається практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів.

Кінетика адсорбції Cr(VI) як зразком ПАН, так і зразком композита Цт/ПАН підпорядковується моделі псевдо-другого порядку. Можна з високою достовірністю стверджувати, що адсорбція Cr(VI) відбувається за механізмами як неспецифічної (за допомогою електростатичних взаємодій), так і специфічної адсорбції (через хімічні взаємодії), тоді як контрольною швидкість стадією є як процеси дифузії з розчину до поверхні частинок адсорбенту, так і дифузія в плівку поліаніліну на цеоліті.

Адсорбція Cr(VI) як зразком ПАН, так і зразком композита Цт/ПАН добре узгоджується з адсорбційною теорією Ленгмюра й описується ізотермами Ленгмюра та Фрейндліха.

Адсорбований Cr(VI) частково відновлюється Ем сіллю ПАН до Cr(III), який міцно зв'язаний макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище.

1. *Brillas E., Sires I., Oturan M. A.* Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 6570. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
2. *Fu F., Wang Q.* Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // *J. Environ. Manage.* 2011. Vol. 92, Is. 3. P. 407–418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
3. *Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y.* Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review // *Electrochim. Acta.* 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.130>
4. *Costa M., Klein C. B.* Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans // *Crit. Rev. Toxicol.* 2006. Vol. 36, Is. 2. P. 155–163. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408440500534032>
5. *Anjum M., Miandad R., Waqas M.* et al. Remediation of wastewater using various nano-materials // *Arab. J. Chem.* 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>
6. *Xiang W., Zhang X., Chen J.* et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review // *Chemosphere*, 2020. Vol. 252. P. 126539. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
7. *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>
8. *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>
9. *Zhitkovich A.* Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks // *Chem. Res. Toxicol.* 2011. Vol. 24. P. 1617–1625. DOI: <https://doi.org/10.1021/tx200251t>

10. *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>
11. *Aigbe U. O., Osibote O. A.* A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials // *J. Environ. Chem. Engineer.* 2020. P. 104503. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104503>
12. *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>
13. *Reid S. D.* Molybdenum and chromium / In: *Homeostasis and toxicology of essential metals* / Ed. Chris M., Wood A. P. F., Colin J. B. *Fish Physiology* // Academic Press. 2011. Vol. 31, Pt. A. P. 375–415.
14. *Fenti A., Chianese S., Iovino P.* et al. Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, Is. 18. P. 6477–6498.
DOI: <https://doi.org/10.3390/app10186477>
15. *Li Y., Gao B., Wu T.* et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide // *Water. Res.* 2009. Vol. 43, Is. 12. P. 3067–3075. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.008>
16. *Kotaś J., Stasicka Z.* Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation // *Environ. Pollut.* 2000. Vol. 107, Is. 3. P. 263–283.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)
17. *Kan C.-C., Ibe A. H., Rivera K. K. P.* et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals // *Sustainable Environ. Res.* 2017. Vol. 27, Is. 4. P. 163–171.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>
18. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011.
19. *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>
20. *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>
21. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3, Is. 3. P. 498–523.
DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
22. *Stetsiv Y. A., Yatsyshyn M. M., Nykypanchuk D. M.* et al. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate // *Pol. Bull.* 2020. Vol. 77, Is. 12. P. 6251–6265. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>
23. *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>
24. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite // *India J. Water Proc. Engineer.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>

25. *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, Iss. 4. P. 589–600.
26. *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>
27. *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>
28. *Ryabchenko K., Yanovska E. S., Melnyk M.* et al. Adsorption properties of bentonite with in situ immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) // *Mater. Sci.* 2016. Vol. 22, Is. 2. P. 249–255. DOI: <https://doi.org/10.5755/j01.ms.22.2.6976>
29. *Al-kinani E. M.* Studies on Removal of Hexavalent Chromium Ion from Aqueous Solution Using Polyaniline Composite // *J. Al-Nahrain Univer.* 2016. Vol. 19, Is. 2. P. 58–68.
30. *Sydorko M., Nesteriv'ska S., Yatsyshyn M.* et al. Properties of natural mineral/polyaniline composites doped by sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61 (2). P. 321–333. DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6102.321>
31. *Nesteriv'ska S., Makogon V., Yatsyshyn M.* et al. Adsorption properties of glauconite/polyaniline-phosphate acid composites with regard to Cr(VI) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61 (2). P. 363–373. DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6102.363>
32. *Ertekin B., Cimen Z., Yilmaz H., Yilmaz U. T.* Synthesis and Characterization of Polyaniline/Ignimbrite Nano-Composite Material // *J. Mater. Sci. Engineer.* 2016. Vol. 5, Is. 3. P. 1000237. DOI: <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000237>
33. *Chen J., Hong X., Zhao Y., Xia Y., Li D., Zhang Q.* Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, Is. 21. P. 7708–7717. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7591-3>
34. *Wang J. H., Han X. J., Ji Y. F., Ma H. R.* Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution onto short-chain polyaniline/palygorskite composites // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 56, Is. 2. P. 356–365. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.935805>
35. *Chen J., Hong X. Q., Xie Q. D.* et al. Highly efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers // *Water. Sci. Technol.* 2014. Vol. 70, Is. 7. P. 1236–1243. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2014.361>
36. *Shyaa A. A., Hasan O. A., Abbas A. M.* Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution // *J. Saudi Chem. Soc.* 2015. Vol. 19, Is. 1. P. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>
37. *Adam M. R., Salleh N. M., Othman M. H. D.* et al. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane // *Environ. Manag.* 2018. Vol. 224. P. 252–262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>
38. *Yatsyshyn M., Dozhdzhanyk V., Nesteriv'ska S.* et al. Synthesis of the zeolite/polyaniline composites and their application for the disposal of Cr(VI) from water solutions // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem. nayky.* 2019. Vol. 56. P. 130–143. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.130>

39. *Shaheen S. M., Derbalah A. S., Moghanm F. S.* Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System // *Inter. J. Environ. Sci. Development.* 2012. Vol. 4, Is. 4. P. 362–367.
DOI: <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.248>
40. *Rosales-Landeros C., Barrera-Díaz C. E., Bilye 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>
41. *Tsiko U., Yatsyshyn M., German N.* et al. Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59 (2). P. 363–376.
DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.5902.363>
42. *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>
43. *Zhang R. Ma H., Wang B.* Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Polyaniline Doped with Sulfuric Acid // *Industri. Engineer. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, Is. 20. P. 9998–10004. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1008794>
44. *Zhou T., Li C., Jin H.* et al. Effective Adsorption/Reduction of Cr(VI) Oxyanion by Halloysite@Polyaniline Hybrid Nanotubes // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2017. Vol. 9, Is. 7. P. 6030–6043. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14079>
45. *Chaqmaqchee F. A. I., Baker A. G.* Study and Characterization of Polyaniline at Various Doping of LiCl wt. % Using Electrical Measurements and XRF Analysis // *J. Res. Updat. Polym. Sci.* 2015. Vol. 4. P. 188–190.
DOI: <https://doi.org/10.6000/1929-5995.2015.04.04.3>

Cr(VI) ADSORPTION BY THE POLYANILINE AND ZEOLITE/POLYANILINE–SULPHURIC ACID COMPOSITE

**M. Sydorko¹, S. Nesterivska¹, M. Yatsyshyn¹, I. Marchuk¹, N. Dumanchuk²,
R. Serkiz¹, A. Zelinskiy¹, O. Reshetnyak¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua;*

²*Lviv Medical Institute,
Polishchuka Str., 76, 79015 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

The adsorption properties of the samples of polyaniline (PAN) and zeolite/polyaniline (Zt/PAN) composite regard to Cr(VI) have been studied. The samples of the PAN and Zt/PAN composite were prepared in the 0.5 M sulfuric acid aqueous solution by oxidative polycondensation of aniline by ammonium peroxydisulfate respectively under the presence and absence of the zeolite powder in the reaction mixture. The molar ratio of aniline to ammonium peroxydisulfate during synthesis was 1 : 1.1, while the weight ratio of aniline to zeolite was equal to 1 : 1. The formation of

PAn and Zt/PAn composite was confirmed by X-ray phase analysis, FT-IR spectroscopy, thermogravimetric studies and results of electrical conductivity measurements. Analysis of the spectral, thermal and electrical properties of the synthesized samples of Zt/PAn composites showed their essential differences in relation to individual samples of the zeolite and polyaniline.

It was determined that the structure of polyaniline in the synthesized samples of PAn and Zt/PAn is amorphous with insignificant inclusions of polyaniline crystallites (in the form of emeraldine salt of sulfuric acid) deposited on polycrystalline zeolite particles as carrier-matrices. Thermogravimetric studies of PAn samples and Zt/PAn composites confirmed the composition of composites and the dependence of their thermal stability on the content of natural mineral. The defined values of the specific conductivity for the synthesized samples of zeolite/polyaniline composites confirmed the presence of sulfuric acid in the composites.

It is determined the availability and high efficiency of the use of PAn and Zt/PAn composites, in which polyaniline is doped by sulfuric acid during synthesis, for Cr(VI) sorption from aqueous solutions. It was demonstrated that Cr(VI) adsorption by produced samples can be described sufficiently good by Langmuir or Freundlich adsorption isotherms, while the kinetics of process is in good agreement with the model of pseudo second order.

Keywords: polyaniline, zeolite/polyaniline, properties, adsorption of Cr(VI).

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2021

Прийнята до друку 10.06.2022