

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

## ВИДАЛЕННЯ Cr(VI) ПОЛІАНІЛІНОМ ТА КОМПОЗИТОМ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН–СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

М. Сидорко<sup>1\*</sup>, С. Нестерівська<sup>1</sup>, М. Яцишин<sup>1</sup>, Н. Думанчук<sup>2\*</sup>,  
А. Зелінський<sup>1</sup>, Р. Серкіз<sup>1</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: Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua;

<sup>2</sup>Львівський медичний університет,  
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна  
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Дослідження властивостей композита глауконіт/поліанілін–сульфатна кислота щодо видалення Cr(VI) з модельних водних розчинів проводили на зразках поліаніліну (ПАН) та композита глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН), приготовлених окисненням аніліну (Ан) амоній пероксодисульфатом (АПС) у водних розчинах 0,5 М сульфатної кислоти (СК) як без, так і за наявності дрібнодисперсного глауконіту. Співвідношення Ан : АПС становило 1 : 1,1 (моль : моль), а співвідношення Ан : Гл – 1 : 1 (г : г). Утворення ПАН та композита Гл/ПАН підтверджено X-променевим фазовим, ІЧ–ФП-спектральним, дериватографічним аналізами та за результатами визначення електропровідності. Аналіз спектральних, термічних та електричних властивостей синтезованого зразка композита Гл/ПАН стосовно зразків поліаніліну та глауконіту показав їхню відмінність стосовно чистого глауконіту та поліаніліну. Структура поліаніліну в синтезованих зразках ПАН та Гл/ПАН є аморфною з незначними включеннями кристалітів ПАН у вигляді емеральдинової солі СК, осаджених на полідисперсних частинках Гл як матрицях-носіях. Термічні дослідження зразків Гл, ПАН та композита Гл/ПАН показали, що склад композита становить ~50/50 %, тобто композит містить ~50 % ПАН. Питома електропровідність синтезованих зразків ПАН та композита Гл/ПАН є підтвердженням того, що поліанілін у зразках ПАН та Гл/ПАН перебуває у вигляді емеральдинової солі СК.

Синтезовані зразки використано для досліджень можливості видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів за початкових їхніх концентрацій 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л. З'ясовано, що процес видалення протікає у дві стадії – швидку та повільну – і зумовлений, головню, електростатичною взаємодією Cr(VI) з адсорбційними центрами ПАН. Результати показали, що відсоток видалення Cr(VI) становить ~95–99 % і залежить від початкової концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах.

*Ключові слова:* поліанілін, глауконіт/поліанілін, властивості, видалення Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.290>

### 1. Вступ

Вода відіграє вирішальну роль у сфері людської діяльності, а останніми десятиліттями все більше стає важливим природним ресурсом, яким потрібно

ефективно управляти для споживання та збереження її джерел постачання. Однак лише 3 % води на землі є придатним для споживання і лише до 1 % прісної води є легкодоступним для людини [1]. Переважна більшість прісних природних вод піддається агресивному антропогенному впливу. Забруднення природних вод залишається всезагальною загрозою через посилення індустріалізації, розвитку міст та сільськогосподарської діяльності на величезних площах. Великий об'єм токсичних стічних вод широкого спектра виробництв, які містять важкі метали (ВМ), потрапляє безпосередньо або побічно в різні водойми [2, 3]. Важкі метали, а саме миш'як, ртуть, кадмій, хром і свинець тощо – основні забруднювачі промислових стічних вод багатотоннажних виробництв з видобутку та переробки корисних копалин, з нанесення гальванічних покриттів, з виготовлення акумуляторів і мікроелектронних схем. ВМ спричиняють чимало негативних наслідків для здоров'я людей та інших живих істот через забруднення навколишнього середовища. Видалення іонів ВМ зі стічних вод має вирішальне значення на сьогоденному етапі розвитку людства.

Сполуки, які містять ВМ, не є біодеградабельними і здатні до накопичення в живих тканинах, що, як з'ясовано, призводить до важких захворювань та до значних витрат для відновлення здоров'я людини [4, 5]. Серед переліку ВМ головне місце посідає хром, який у формі оксіаніонів Cr(VI) за токсичністю впливу на людський організм є п'ятим серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [6]. Cr(VI) є потужним окиснювачем за дуже кислотних рН, а наявність органічних молекул з окислюваними групами може сприяти відновленню до Cr(III) [7]. Підвищення рН середовища, відповідно, підвищує стабільність оксіаніонів Cr(VI). Хром є мікроелементом і може перебувати у річкових мулових відкладах із середнім загальним вмістом 64 мг/кг. Накопичення хрому в осадових відкладеннях, головню, пов'язане з промисловими та комунальними джерелами і є основною причиною забруднення прісних вод хромом [8]. У природі хром зазвичай перебуває у тривалентному стані Cr(III). Ерозія ґрунтів, вивітрювання гірських порід та їхнє розмивання опадами сприяє потраплянню хрому в природні водойми [8, 9]. Однак природні процеси, які зумовлюють потрапляння хрому в екосферу, не є критичними з огляду забруднень, а швидше потрібними та корисними. Шкідливими процесами забруднення довкілля сполуками хрому є антропогенна діяльність, пов'язана з певними типами виробництв, у технологічних процесах яких використовують сполуки хрому, головню, хромати та біхромати [5, 10]. Погана чи недостатня очистка стічних вод і добра розчинність та плинність Cr(VI) призводить до забруднень природних вод. Оксіаніон Cr(VI) – основний компонент використовуваних сполук хрому – навіть у незначній кількості у 1 000 разів більш токсичний, ніж Cr(III). Кінцевим продуктом відновлення Cr(VI) є Cr(III), який утворює осади, стабільні за різних хімічних та природних умов. Сполуки Cr(III) є малорозчинними, менш плинними, ніж Cr(VI), однак загалом хром є необхідним мікроелементом для забезпечення здорового функціонування живих організмів [7].

Відомо, що концентрація хрому у прісній та морській воді може коливатися від 0,1–117 та 0,2–50 мг·л<sup>-1</sup>, відповідно [9]. У природних умовах між Cr(III) і Cr(VI) існують взаємоперетворення: біотичне відновлення Cr(VI) до Cr(III) простежується через детоксикацію або дисиміляційне відновлення [8]. На міжонну рівновагу можуть також впливати різні процеси, зокрема адсорбція/десорбція на ґрунтах, глинах, мінералах тощо [11].

У природних умовах між Cr(III) і Cr(VI) існує рівновага і на її наявність можуть впливати різні процеси, зокрема адсорбція/десорбція на ґрунтах, глинах, мінералах тощо [11]. Показники природної наявності сполук хрому у прісних водах значно порушуються через скидання неочищених стічних вод численними промисловими виробництвами. Вміст Cr(VI) у стічних водах суворо контролюється законодавством різних країн і не повинен перевищувати  $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , тоді як у питній воді концентрація Cr(VI) не повинна перевищувати  $0,05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  [12, 13].

Для видалення Cr(VI) зі стічних вод розроблено і використовують багато методів [4, 5]. Однак вважають, що адсорбція є найбільш ефективним, недорогим і простим методом очищення стічних та природних вод [5, 14, 15]. Для видалення Cr(VI) із вод різного походження створено та використовують велику кількість різних за природою адсорбентів [10].

Останніми десятиліттями до категорії ефективних адсорбентів для видалення хрому зачислено електропровідні полімери (ЕПП), особливо поліанілін (ПАН/PAAn), як у вигляді ПАН, так і його композитів з різними матеріалами [16, 17]. Хімічна структура ПАН складається з послідовності строгих чергувань ароматичних кілець типу бензендіаміну та хінондіміну [18]. Наявна пара електронів у атомах нітрогену аміногруп ( $B-NH-B$ ) бензендіаміну та іміногруп ( $B-N=Q$ ) хінондіміну є активним центром для адсорбції різного типу катіонів. У протонізованому стані (за низького значення рН) нітрогенвмісні аміно- та іміногрупи набувають позитивного заряду ( $B-NH^+-B$  або  $Q=NH^+-B$ ) і адсорбуватимуть аніони [19]. Детоксикація Cr(VI) поліаніліном відбувається, головне, завдяки його адсорбційно-відновлювальним властивостям [16, 19]. Перевага ПАН як адсорбенту полягає ще в тому, що завдяки хімічному синтезу він утворюється у вигляді мікро- та нанодисперсій з різною морфологією частинок [20]. Однак ця перевага стає і важливим недоліком ПАН як адсорбенту. Порошкоподібний стан ПАН сприяє агрегуванню мікро- та наночастинок як за умов зберігання, так і використання в різних процесах, особливо адсорбційних. Одним зі способів запобігання процесу агрегування та посилення адсорбційних властивостей поліаніліну є синтез композитів ПАН з широким спектром різних матеріалів [16, 17], зокрема природних мінералів (ПМ) [21], як шаруватої структури (бентоніт, глауконіт, каолін, монтморилоніт), волокнисто-шаруватої (сепіоліт) та каркасної (цеоліт) [21, 22] та ін. Відомо, що самі ПМ не мають високої здатності до видалення важких металів та хрому зокрема [23, 24]. Однак підвищення здатності до видалення Cr(VI) і хрому зокрема можна кардинально змінити створенням композитів на основі ПМ та поліаніліну. Важливе місце серед ПМ може посісти глауконіт (Гл/Gl) – один із найцікавіших колоїдних мінералів – екзогенних мінералів з цінною властивістю необоротності гелю. В структуроутворенні глауконітів цікавим є ефект втрати води у великих кількостях, що супроводжується зміною його густини [25]. Глауконіт та композити Гл з ЕПП і поліаніліном практично не досліджені як адсорбенти Cr(VI) [26, 27]. Глауконіт не є настільки поширеним в Україні, як каолін, цеоліт тощо. Важливим родовищем глауконіту є Адамівське-2 (Хмельницька область). Однак український Гл практично не досліджений як компонент композитних матеріалів із ЕПП, зокрема ПАН.

Композити глауконіту з поліаніліном (Гл/ПАН/Gl/PAAn) можуть бути добрими адсорбентами для видалення оксіаніонів Cr(VI) та іонів Cr(III) принаймні із питтєвих вод. З цього огляду цікавим є дослідження композита Гл/ПАН, синтезованого у водному розчині сульфатної кислоти, як сорбента для видалення Cr(VI). Осадження ПАН на частинки мікродисперсного Гл може бути однією зі стратегій одержання

дешевих і ефективних сорбентів важких металів і хрому зокрема. Цікаво було також дослідити та порівняти сорбційні стосовно Cr(VI) властивості зразків ПАН та Гл/ПАН за співвідношення  $\sim 1 : 1$ .

## 2. Матеріали та методика експерименту

### 2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу зразків ми використовували: 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". Розчин Cr(VI) в розрахунку на 1 000 мг/л готували розчиненням 2,83 г  $K_2Cr_2O_7$  в 1 000 мл дистильованої води. Для синтезу композитів використовували глауконіт родовища Адамівське-2 (Хмельницька обл.) із розміром частинок до 20 мкм та заздалегідь просушеним при 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного глауконіту описано в праці [28].

### 2.2. 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.

### 2.3. Методика синтезу композита Гл/ПАН (G1/PAN)

Для синтезу зразка Гл/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 Гл і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, тоді впродовж другої години прикапували розчин АПС та перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували, промивали і виділяли як і ПАН [26]. Зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С, подрібнювали у фарфоровій ступці і використовували для досліджень. Отримані зразки ПАН і Гл/ПАН були допованими  $H_2SO_4$  в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

### 2.4. Методи досліджень

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки ДРОН-5-04 з Cu K $\alpha$ -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 (ПЧ-ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні  $4\ 000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  з кроком сканування  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [28] за допомогою Rigol DM 3 068.

Морфологію, підготовлених зразків, та енергодисперсійний X-променевий мікроаналіз (ЕДХ-спектри) вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора REMMA 102-01.

X-променево-флуоресцентний аналіз (Х-ПФА) зразків проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO.

Концентрації розчинів після адсорбції визначали за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за смугою поглинання електронного спектра за 350 нм, який записували в межах 350–600 нм із кроком 10 нм [27].

## 2.5. Методика досліджень з видалення оксіаніонів Cr(VI)

Видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів досліджували в статичних умовах за методикою [22]: наважку (0,1 г) адсорбенту (ПАН чи композита Гл/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  $20 \pm 1$  °С. Кількість видаленого Cr(VI) визначали за градувальною кривою, а відсоток видалення ( $B\%$ ) Cr(VI) з розчину розраховували за рівнянням [22]:

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

де  $C_0$  і  $C_p$  – початкова та рівноважна концентрації Cr(VI), моль/л, відповідно.

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

### 3.1. Структура зразків

На рис. 1, *a* зображено дифрактограми, а на рис. 1, *б* – ІЧ–ФІ спектри зразків ПАН, Гл/ПАН та Гл. Відсутність дифракційних піків та суттєве зменшення інтенсивності характеристичної смуги Гл за  $1030\text{ см}^{-1}$  в ІЧ–ФІ спектрі композита є ознакою покриття поверхні частинок Гл шаром ПАН [26, 27]. Детальний опис дифрактограм наведено в [26, 28]. Як бачимо з (рис. 1, *б*, крива 1) в ІЧ–ФІ спектрі ПАН наявні характеристичні смуги особливо за  $1558,3$  та  $1473,2\text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням хіноїдного ( $Q$ ) та бензенічного ( $B$ ) циклів макромолекул ПАН і є ключовими для його ідентифікації [26, 28–30]. Ці самі смуги простежуються і в ІЧ–ФІ спектрі композита (рис. 1, *б*, крива 2, таблиця 1), тільки зі зміщенням. Широка смуга в межах  $\sim 3400\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , властива як для ПАН, так і для Гл/ПАН, відповідає поглинанню поляронів [29], що засвідчує про допований стан ПАН.

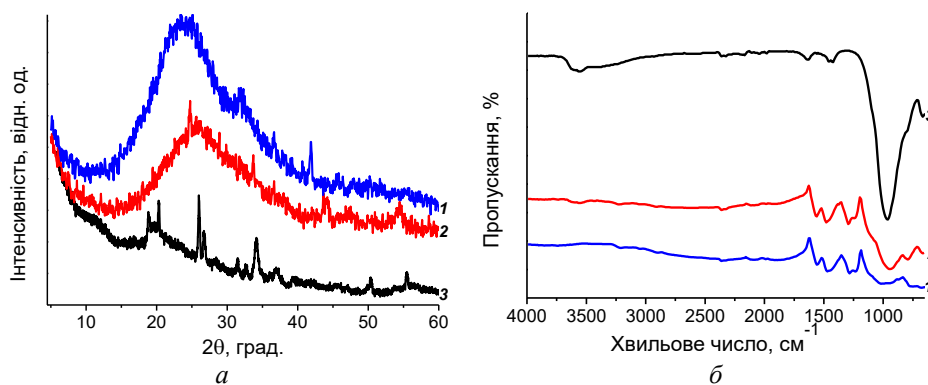


Рис. 1. Дифрактограми (*a*) та ІЧ–ФІ спектри (*б*) зразків: 1 – ПАН; 2 – Гл/ПАН; 3 – Гл

Fig. 1. X-ray diffractograms (*a*) and FT-IR spectra (*b*) of the following samples:

1 – PAN; 2 – Gl/PAN; 3 – Gl

Таблиця 1

Хвильові числа ( $\tilde{\nu}$ ) характеристичних смуг коливань груп атомів, ідентифіковані в ІЧ-ФІ спектрах зразків ПАн і композита Гл/ПАн

Table 1

Wave numbers ( $\tilde{\nu}$ ) of the characteristic bands for the vibrations of groups of atoms identified in the FT-IR spectra of the sample of PAn and Gl/PAn-sulfuric acid composite

Зразки	Хвильові числа коливань груп атомів, $\text{cm}^{-1}$					
	$\text{N}=\underline{Q}=\text{N}^*_e$	$\text{N}-\text{B}-\text{N}_e$	$\text{C}-\text{N}_e$	$\text{C}-\text{N}^{+}_e$	$\text{C}-\text{N}^+_e$	$\text{C}-\text{H}_{mn}$
ПАн	1 558,3	1 473,2	1 285,9	1 235,7	1 117,1	774,4
Гл/ПАн	1 559,6	1 480,7	1 294,1	1 243,9	1 117,4	794,9

\*Примітка:  $e$  – валентні;  $m$  – позаплощинні;  $Q$  – хіноідний цикл;  $B$  – бензоїдний цикл.

Детальніший аналіз ІЧ-ФІ спектрів проведено у [26, 28]. ІЧ-ФІ спектр Гл (рис. 1, б, крива 3) відповідає спектру цього мінералу [26, 28]. Гостра інтенсивна смуга за  $970,0 \text{ cm}^{-1}$ , властива для Гл у спектрі композита Гл/ПАн, є малозначною, що засвідчує про наявність шару ПАн на поверхні частинок глауконіту.

### 3.2. Електропровідність зразків

Питомі електропровідності зразків становлять: ПАн –  $3,85 \times 10^{-3} \text{ См/см}$  і Гл/ПАн –  $0,90 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ , що підтверджує наявність у складі зразків  $\text{H}_2\text{SO}_4$  як допанта. Нижче значення питомої електропровідності зразка Гл/ПАн зумовлене наявністю неелектропровідних частинок Гл.

### 3.3. Термічний аналіз

На рис. 2 наведено криві термогравіметричного аналізу (ТГ) зразків Гл, ПАн та композита Гл/ПАн. Як бачимо з ТГ-кривою зразка Гл (рис. 2, крива 1), втрата маси в межах  $\sim 50\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  становить  $\sim 11\%$  і зумовлена виділенням адсорбованої та олової води, яка утворюється із поверхневих  $-\text{OH}$  груп [27]. Втрата маси зразками ПАн та композита Гл/ПАн становить  $\sim 100$  та  $\sim 54\text{--}55\%$ , відповідно, і, головню, зумовлена видаленням фізично зв'язаної води, видаленням допанта ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), олової води Гл та розкладом ПАн [27].

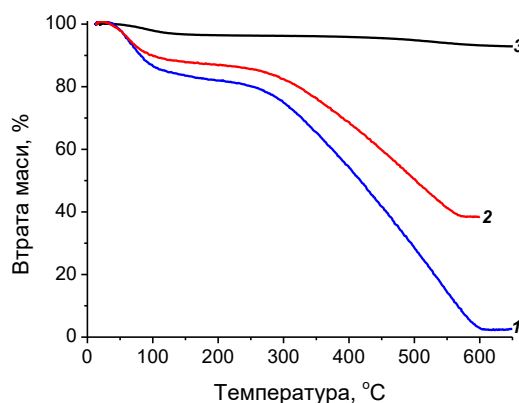


Рис. 2. ТГ-криві Гл і синтезованих зразків ПАн і Гл/ПАн  
 Fig. 2. Thermogravimetric curves of Gl and synthesized samples of PAn and Gl/PAn

Аналіз ТГ-кривих засвідчує, що вміст ПАН у композиті Гл/ПАН становить ~50 %, що практично відповідає співвідношенням, узятих для синтезу Гл і Ан.

Проведені дослідження властивостей отриманих зразків свідчать про високу аморфність ПАН як у зразку ПАН, так і в зразку Гл/ПАН, що є важливим елементом для доброї адсорбційної здатності, а також і про наявність  $H_2SO_4$  у складі зразка ПАН та Гл/ПАН як допанта.

### 3.4. Дослідження видалення Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН

Як бачимо з кінетичних залежностей (див. рис. 3), видалення Cr(VI) зразком ПАН є швидким одностадійним процесом за концентрацій Cr(VI) 100–200 мг/л із практично 98–99 % видаленням полютанта. За концентрацій Cr(VI) 300–500 мг/л на кінетичних кривих простежується перегин, за яким продовжується поступове видалення Cr(VI) аж до ~94–95 %, що триває впродовж 1 400 хв і засвідчує двостадійність видалення полютанта. Досягнення 90–96 % видалення Cr(VI) відбувається за ~50 хв. За вихідної концентрації Cr(VI) 500 мг/л видалення Cr(VI) на практично 82 % в першій швидкій стадії досягається за ~60 хв. Видалення Cr(VI) з розчину з початковою концентрацією 100 мг/л композитом Гл/ПАН відбувається аналогічно до видалення полютанта зразком ПАН. За початкових концентрацій 200–500 мг/л на кінетичних кривих також простежується перегин, який, як і у випадку зразка ПАН, може засвідчувати про двостадійність процесу видалення оксіаніонів Cr(VI).

Однак цей перегин простежується за нижчих відсотків видалення Cr(VI). Ефективність видалення зменшується від ~90 до 50 % зі збільшення початкової концентрації полютанта в розчині (рис. 3, e). Тривалість першої швидкої стадії видалення становить від 90 до 50 хв і залежить від початкової концентрації Cr(VI) у розчинах. Після чого швидкість видалення Cr(VI) значно зменшується і є тривалішою (рис. 3, б–д). В другій стадії досягають практично 98–100 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів зразком ПАН та зразком Гл/ПАН, однак тривалість видалення сягає до 1–2 діб [26].

Друга стадія між 50 і 1 400 хв зумовлена повільною міграцією іонів Cr(VI) всередині макромолекулярних структур шару поліаніліну, осадженого на поверхні глауконіту. Протоновані допантом катіонні функціональні групи ПАН на поверхні зразка ПАН швидко зв'язують іони  $Cr_2O_7^{2-}$  завдяки утворенню міцних іонних зв'язків. Варто також мати на увазі, що якась частина поверхневих функціональних груп є непроторованою, що може ослаблювати іон-дипольну взаємодію між оксіаніонами та функціональними групами поліаніліну.

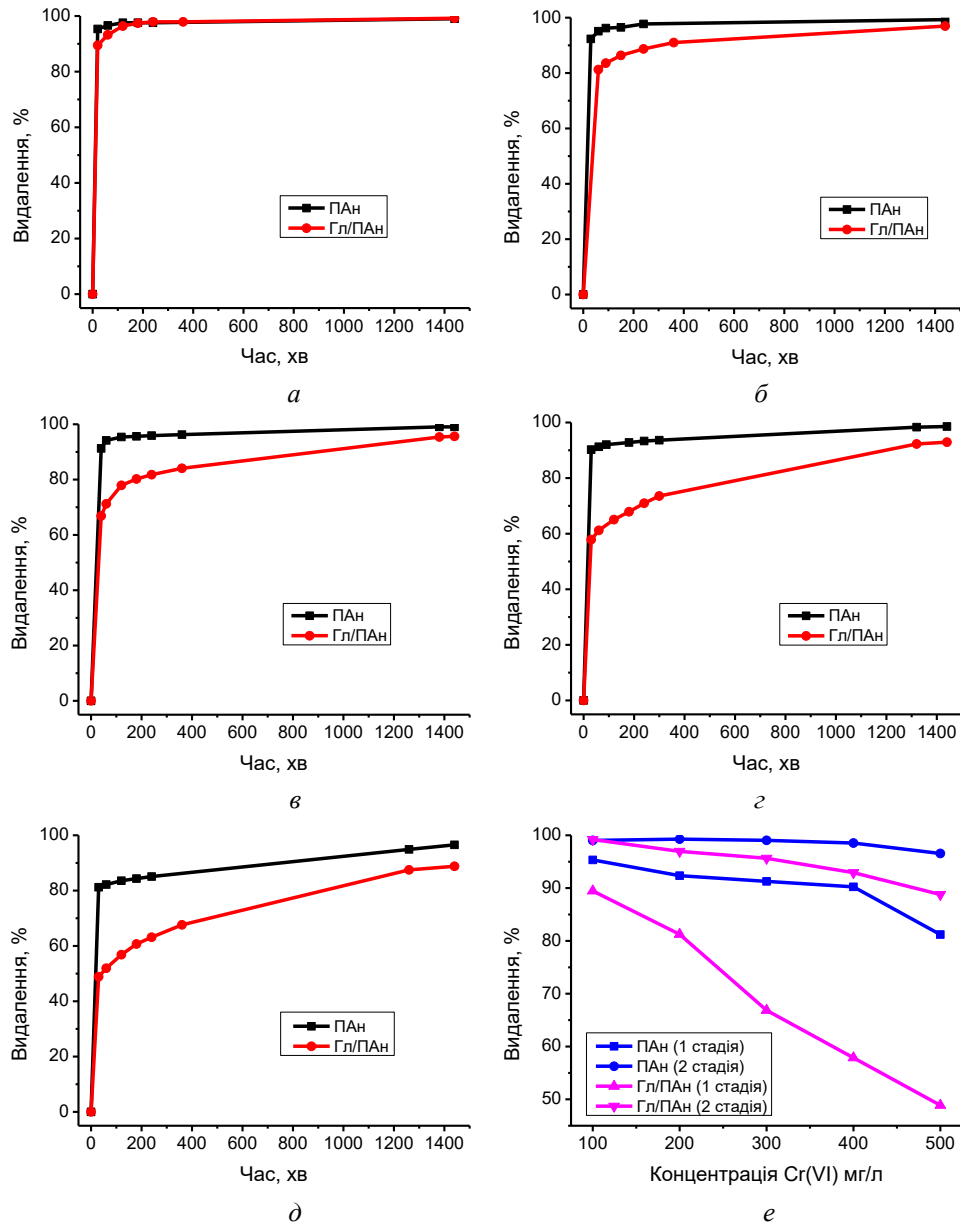


Рис. 3. Кінетика видалення Cr(VI) зразками ПАн та Гл/ПАн із розчинів концентрацією, мг/л:  
*a* – 100; *б* – 200; *в* – 300; *г* – 400; *д* – 500;  
*e* – залежність відсотка видалення на стадіях від концентрації Cr(VI)  
 Fig. 3. Kinetics of Cr(VI) removal by the PAn and Gl/PAn samples the solutions  
 with concentration, mg/L: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300; *d* – 400; *e* – 500;  
*e* – the dependence of the percentage of removal in the stages on the concentration of Cr(VI)



### 3.5. X-променево-флуоресцентний аналіз зразків

Контроль за повнотою видалення Cr(VI) із розчинів і наявності в сухих залишках адсорбентів проводили визначенням вмісту загального Cr за допомогою X-ПФА [13]. Як бачимо з рис. 4, у розчинах після адсорбції наявна деяка кількість Cr, що може бути зумовлено як залишками Cr(VI), так і переходом деякої кількості Cr(III) в розчин після відновлення поліаніліном [13].

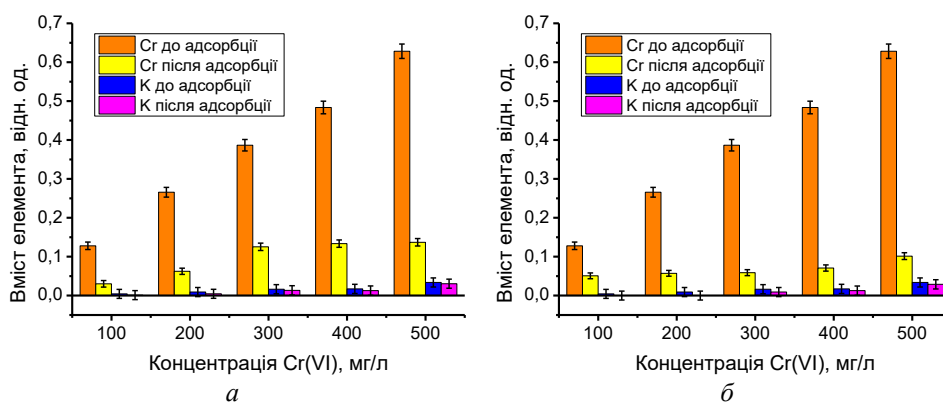


Рис. 4. Дослідження елементного складу: *a* – розчину  $K_2Cr_2O_7$  до адсорбції та після адсорбції; *б* – зразками ПАН та Гл/ПАН

Fig. 4. Study of the elemental composition of: *a* – Cr(VI) solution before adsorption and after adsorption; *b* – PAN and GI/PAN samples

Зразки сухих адсорбентів містять Cr, напевно, частково як у вигляді Cr(VI), так і у вигляді Cr(III), які, є, можливо, добре зв'язані хелатуванням макромолекулами поліаніліну. Наявність калію у сухих зразках адсорбенту, очевидно зумовлена електростатичною адсорбцією на непротонованих аміногрупах емеральдинових фрагментів у складі макромолекул поліаніліну.

### 3.6. СЕМ-зображення та ЕДХ спектри зразків

На рис. 5 наведено, як приклад, СЕМ-зображення зразків ПАН та Гл/ПАН до і після сорбційних досліджень. Як бачимо, між зображеннями зразка ПАН (рис. 5, *а*) і зразка Гл/ПАН (рис. 5, *б*) до і після сорбції (рис. 5, *в-ж*) простежується відмінність. Частинки порошка ПАН мають форму різнорозмірних агрегатів (~0,5–15 мкм), тоді як частинки зразка Гл/ПАН є губкоподібними агрегатами без чітко означених контурів (рис. 5, *б*). Частинки зразків ПАН після сорбції Cr(VI) набувають губчасту структуру (рис. 5, *в, д, е*). Зразки Гл/ПАН після сорбції Cr(VI) є більш агрегованими (рис. 5, *з, е, ж*).

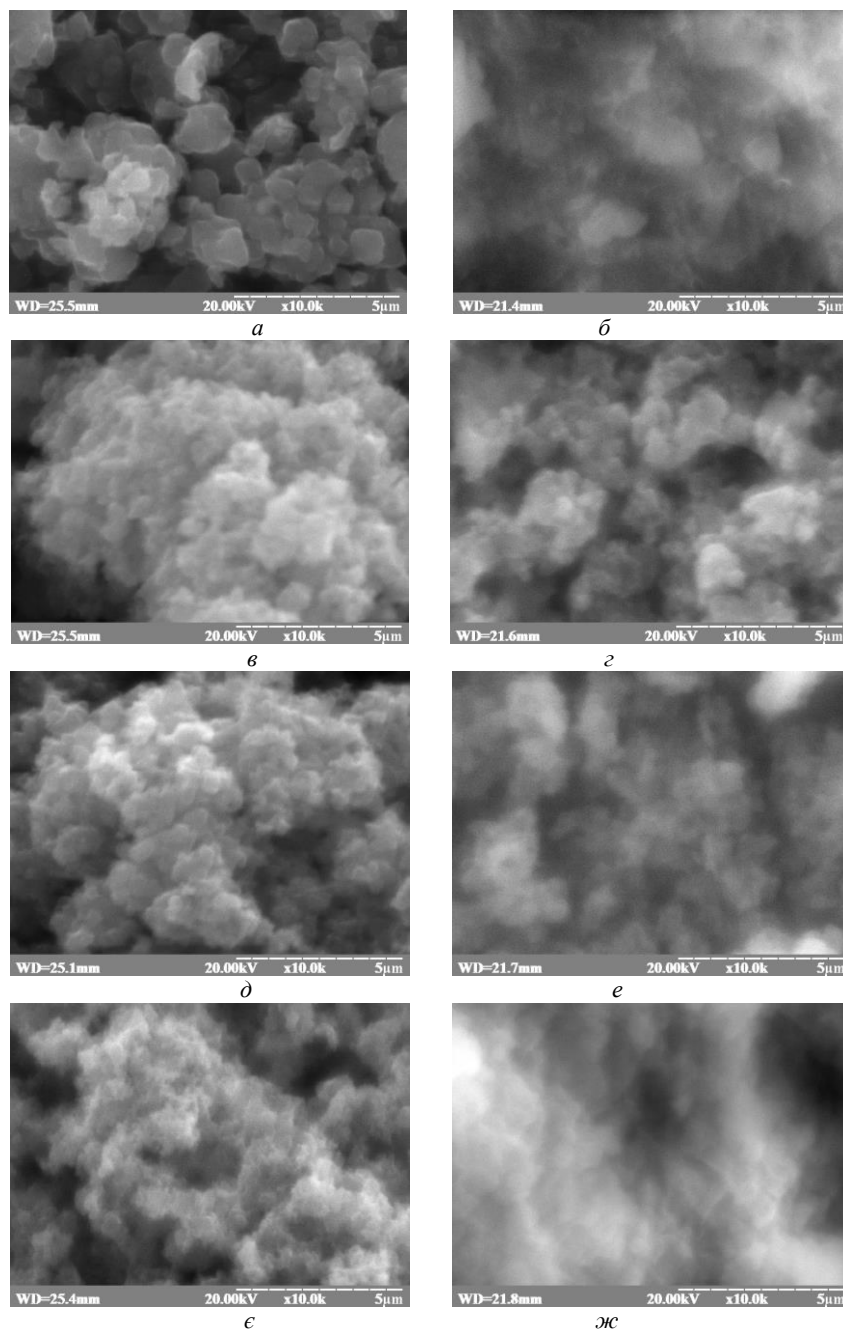


Рис. 5. СЕМ-зображення зразків ПАН (а, б, д, е) та Гл/ПАН (б, з, е, ж) до (а, б) та після (б–ж) поглинання Cr(VI) з розчинів концентрацією, мг/л: б, з – 100; д, е – 300; е, ж – 500  
Fig. 5. SEM-images of PAN (a, c, e, g) and Gl/PAN (b, d, f, h) samples before (a, b) and after (c–h) adsorption of Cr(VI) from the solutions with concentration, mg/L: c, d – 100; e, f – 300; g, h – 500

Відмінність між СЕМ-зображеннями зразків зумовлена впливом процесу сорбції, що призвело до розрихлення агрегатів [27]. Губчаста структура є більш компактною і щільнішою у зразках ПАН після сорбції Cr(VI) із розчинів з концентрацією (рис. 5, в, д, е). Це може бути зумовлено зв'язуванням наноагрегатів ПАН чи макромолекулярних клубків оксіаніонами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$ , які за умов проведення сорбційних досліджень перебувають у розчині. Зразок Гл/ПАН після адсорбції перебуває також у вигляді агрегатів, менших за розмірами за агрегати ПАН.

На рис. 6, як приклад, зображено ЕДХ спектри зразків ПАН та Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчинів з початковими концентраціями сорбтиву 100 і 500 мг/л. У спектрах, окрім характеристичних для ПАН та Гл/ПАН піків, наявні піки хрому та калію, що свідчить про їхню сорбцію та утримування зразками. Подібні результати простежуються й на рис. 4. Вміст сульфуру у зразках практично не змінюється, тоді як хрому – значно зростає зі збільшенням вмісту Cr(VI) в розчинах (рис. 6, б, з).

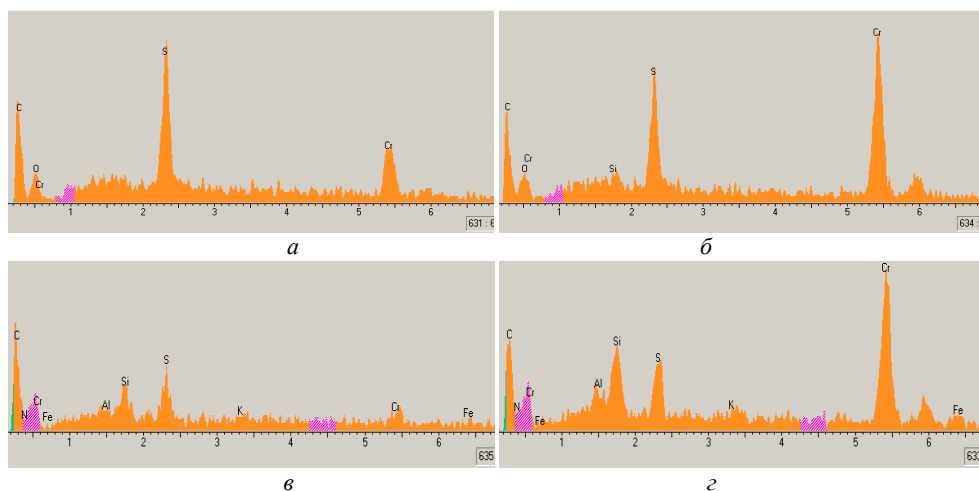


Рис. 6. ЕДХ спектри зразків ПАН – а, б і Гл/ПАН – в, з після адсорбції Cr(VI) із розчинів концентрацією, мг/л: а, в – 100; б, з – 500

Fig. 6. EDX spectra of the PAn (a, b) and Gl/PAn (b, c) samples after adsorption of Cr(VI) from solutions with concentration, mg/L: a, c – 200; b, d – 400

Результати досліджень указують на високий ступінь видалення сорбтиву Cr(VI), яке, головне, пов'язане з електростатичним притяганням та можливим хелатуванням частинок Cr(VI)/Cr(III) протонуваними азотовмісними функціональними групами як на поверхнях зразків ПАН і Гл/ПАН, так і в мікро- та наноагрегатах зразків цих адсорбентів.

#### 4. Висновки

Синтез та дослідження властивостей зразків ПАН та композита Гл/ПАН показали, що поліанілін на поверхні мікрочастинок глауконіту утворює аморфні, пористі, сорбційні шари, легкодоступні для Cr(VI).

Видалення Cr(VI) зразками ПАН за концентрацій вихідних розчинів 100–400 мг/л є одностадійним, а за концентрації 500 мг/л – двостадійним процесом.

За першу стадію видалення Cr(VI) відбувається адсорбція виключно поверхнею зразка ПАН. Натомість у другій стадії протікає вже абсорбція полютанта. Збільшення початкової концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до зменшення ефективності видалення на ~5 % на першій стадії процесу як зразком ПАН, так і зразком Гл/ПАН. Перебіг другої стадії видалення є тривалішим, очевидно зумовленим проникненням Cr(VI) в шар ПАН і також залежить від початкових концентрацій розчинів. У другій стадії досягають практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів.

Можна з високою достовірністю стверджувати, що за умов проведення видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів на першій стадії відбувається електростатична (неспецифічна) взаємодія оксіаніона Cr(VI) із протонованими поверхневими аміно та іміногрупами поліаніліну. У другій стадії може протікати як неспецифічна, так і специфічна хімічна взаємодія відновлених іонів Cr(III) із макромолекулами ПАН. Контролюючими швидкість видалення Cr(VI) є, очевидно, як процеси дифузії з розчину до поверхні частинок адсорбента, так і дифузія в шар ПАН на частинках глауконіту. Адсорбований Cr(VI) відновлюється Ем сіллю ПАН до Cr(III), який міцно зв'язаний макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище.

## 5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

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. 109, Iss. 12. P. 6570–6631. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
2. *Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M.* Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review // *Chem. Bio. Eng. Rev.* 2017. Vol. 4, No. 1. P. 1–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
3. *Shrestha R., Ban S., Devkota S. et al.* Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // *J. Environ. Chem. Engineer.* 2021. Vol. 9, Iss. 4. 105688. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
4. *Yadav M., Singh G., Jadeja R. N.* Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal / Pollutants and Water Management. 2021. P. 377–397. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch15>
5. *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>
6. *Wang Y., Su H., Gu Y.* Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update. A review // *OncoTargets Ther.* 2017. Vol. 10. P. 4065–4079. DOI: <https://doi.org/10.2147/OTT.S139262>

7. *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>
8. *Gorny J., Billon G., Noiriel C.* et al. Chromium behavior in aquatic environments: a review // *Environ. Rev.* 2016. Vol. 24, Iss. 4. P. 503–516.  
DOI: <https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>
9. *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, Iss. 12. P. 1027–1078.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.156452610-12>
10. *Fenti A., Chianese S., Iovino P.* et al. Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, Iss. 18. P. 6477–6498.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/app10186477>
11. *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, Iss. 4. P. 163–171.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>
12. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011
13. *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>
14. *Gupta A., Sharma V., Sharma K.* et al. A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment // *Materials.* 2021. Vol. 14, Iss. 16. 4702. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14164702>
15. *Zaimie M. Z. A., Sarjadi M. S., Rahman M. L.* Heavy Metals Removal from Water by Efficient Adsorbents // *Water.* 2021. Vol. 13. P. 2659.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/w13192659>
16. *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, Iss. 7. P. 6158–6174. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>
17. *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>
18. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3. P. 498–523.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
19. *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>
20. *Ćirić-Marjanović G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>
21. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Biochem.* 2018. Vol. 53. P. 92–131 (in Ukrainian).

22. *Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M.* et al. Cr(VI) adsorption by the polyaniline and zeolite/polyaniline–sulphuric acid composite // *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 314–336. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>
23. *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, Iss. 4. P. 362–367. DOI: [10.7763/IJESD.2012.V3.248](https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.248)
24. *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>
25. *Bilonizhka P.* Glauconite, skolite, celadonite: crystallochemistry, classification, formation conditions // *Mineralogical Review.* 2012. No. 62, Iss. 1. P. 38–51 (in Ukrainian).
26. *Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M.* et al. Properties of natural mineral/polyaniline composites doped by sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Iss. 61, Pt. 2. P. 321–333. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.321>
27. *Nesterivska 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, Pt. 2. P. 363–373. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.363>
28. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C.* et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environm.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
29. *Šeděnková I., Trchová M., Blinova N. V., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515, Iss. 4. P. 1640–1646. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.05.038>
30. *Attia N. F., Menemparabath M. M., Arepalli S., Geckeler K. E.* Inorganic nanotube composites based on polyaniline: Potential room-temperature hydrogen storage materials // *Inter. J. Hydrogen Energy,* 2013. Vol. 38, Iss. 22. P. 9251–9262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.049>

**REMOVAL OF Cr(VI) BY POLYANILINE AND  
GLAUCONITE/POLYANILINE-SULFATIC ACID COMPOSITE****M. Sydorko<sup>1\*</sup>, S. Nesterivska<sup>1</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, N. Dumanchuk<sup>2\*</sup>,  
A. Zelinskiy<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>1</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: Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua;*

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

The study of the Cr(VI) removal from model aqueous solutions was carried out on samples of polyaniline (PAn) and the glauconite/polyaniline (GI/PAn) composite prepared by oxidation of aniline (An) with ammonium peroxydisulfate (APS) in the 0.5 M aqueous solutions of sulfuric acid (SA) in the absence or presence of finely dispersed glauconite, respectively. The molar ratio of An: APS during synthesis was 1 : 1.1, while the mass ratio of An : GI = 1 : 1. The formation of PAn and the GI/PAn composite was confirmed by X-ray phase, IR-FT spectral, and derivatographic analyzes and by the results of electrical conductivity measurements. The analysis of the spectral, thermal and electrical properties of the synthesized GI/PAn composites showed their difference in relation to individual glauconite and polyaniline samples. The structure of polyaniline in the synthesized samples of GI/PAn is amorphous with minor inclusions of PAn crystallites deposited on polydisperse particles of glauconite carrier-matrix. The values of specific electrical conductivity confirm that polyaniline in the samples of synthesized PAn and GI/PAn composite is in the form of an emeraldine salt of SA. Thermal studies of the samples of GI, PAn and the GI/PAn composite showed that the composition of the composite coincides practically with the composition of the initial reaction mixture, i.e. the composite contains ~50 mass % of PAn.

Synthesized samples have been studied with regard to the possibility of their use for Cr(VI) removal from model aqueous solutions at pollutant initial concentrations of 100, 200, 300, 400 and 500 mg/L. It was determined that the removal process takes place in two stages, namely fast initial and slow final, and it is caused mainly by the electrostatic interaction of anionic forms of Cr(VI) with the cationic adsorption centers of PAn. The results showed that the percentage of Cr(VI) removal is ~95–99 % and depends on the initial concentration of Cr(VI) in the solutions.

*Keywords:* polyaniline, glauconite/polyaniline, composite, aqueous solutions, Cr(VI), removal.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022  
Прийнята до друку 17.05.2023