

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТА ЦЕЛЮЛОЗА/ПОЛІАНІЛІН СТОСОВНО ІОНІВ Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Н. Гутак¹, Х. Влад¹, М. Яцишин¹, Ю. Стеців¹, О. Верещагін²,
А. Зелінський¹, Н. Пандяк³, О. Решетняк¹

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

²Шін Етсу Тілозе ТНВ і Ко. АГ, Вісбаден, Німеччина,
e-mail: oleh.vereshchagin@google.mail.com;

³Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Зразки композита целюлози з поліаніліном (Цел/ПАН), в якому ПАН є допованим у процесі синтезу хлоридною кислотою (HCl), синтезовано за масового співвідношення Ан : Цел 1 : 2. Синтез композита проводили окисненням аніліну (Ан) амонійпероксодисульфатом (АПС) у водних 0,5 М розчинах HCl за наявності суспензії вибіленої целюлози.

Отримані зразки композита Цел/ПАН використано для дослідження можливості видалення та адсорбційної здатності стосовно хром(VI). Адсорбцію проводили з водних розчинів за різних (100, 200 та 300 мг/л) концентрацій Cr(VI) на різних масах (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 та 0,5 г) адсорбенту в статичному режимі. З'ясовано, що видалення Cr(VI) зразками ПАН та композита Цел/ПАН відбувається практично на 98–100 %. Переважна більшість Cr(VI) адсорбується впродовж 100–150 хв. Адсорбція оксіаніонів Cr(VI) залежить від початкових його концентрацій та маси адсорбенту (Цел/ПАН).

Визначено, що кінетику адсорбції задовільно описують рівняння псевдо-першого та псевдо-другого кінетичного порядку. За результатами досліджень побудовано ізотерми Ленгмюра та Фройндліха. Процес адсорбції оксіаніонів Cr(VI) зразком ПАН та Цел/ПАН, у яких ПАН допований хлоридною кислотою в процесі синтезу, найкраще узгоджується з адсорбційною моделлю Ленгмюра. Показано, що адсорбований хром залишається в зразках адсорбентів у вигляді Cr(III). Для дослідження адсорбції використано електронну спектроскопію (УФ–В спектри) та X-променево-флуоресцентний аналіз.

Ключові слова: поліанілін, целюлоза, композити, Cr(VI), адсорбція.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.313>

1. Вступ

Поліанілін з огляду його вивчення та застосування посідає одне з перших місць серед цього класу матеріалів – електропровідних полімерів (ЕПП) [1]. Значний науковий та практичний інтерес дослідників до поліаніліну (ПАН/РАн) та поліанілінвмісних композитів зумовлений його багаточисленними і унікальними фізико-хімічними властивостями, серед яких надзвичайно важливими є каталітичні та адсорбційні стосовно важких металів властивості [2–3]. Важливим елементом

будови ПАн є численна кількість форм-станів та можливість швидкого перемикання із однієї форми в іншу [4]. Поверхневі нітрогенвмісні функціональні аміно- та іміногрупи макромолекул ПАн будуть протонованими та набувають позитивного заряду в процесі синтезу в кислотному розчині. Зі зменшенням рН розчину кількість позитивно заряджених атомів нітрогену $-N^{*+}H$ і $-N^{*+}=$ збільшується, що приводить до активації цих груп як центрів адсорбції різних аніонів. Варто зазначити, що рН розчину також впливає на ступінь іонізації та густину заряду, наявного на поверхні ПАн [5]. Поліанілін дуже добре змішується та адгезується з різними матеріалами, серед яких полімери як природного, так і штучного походження [6–7]. Властивості практично ідеального поєднання поліаніліну та різних матеріалів використовують для синтезу різних композитів. Актуальним компонентом композитів крайніми роками є целюлоза різного походження [8–12].

Целюлоза (Цел/Cel) – природний полімер, макромолекули якого побудовані з атомів карбону, гідрогену, кисню та реакційно здатних гідроксильних $-OH$ груп [13]. Основною складовою одиницею молекули целюлози є глюкоза. Макромолекули Цел організовані у мікрофібрили водневими зв'язками (H-зв'язками) завдяки наявності в кожній структурній одиниці трьох $-OH$ груп та атомів кисню. Атоми гідрогену гідроксильної групи притягуються до багатьох атомів кисню Цел, утворюючи H-зв'язки.

Композиційні матеріали, що містять Цел, є цікавими для дослідників через її екологічне походження, поновлюваність та високу питому міцність. Целюлоза є одним із найпоширеніших біополімерів і володіє такими бажаними фізико-хімічними властивостями, як гідрофільність, біосумісність і біодеградація [14]. Крім того, завдяки високій кристалічності Цел нерозчинна у воді та більшості звичайних органічних розчинників [10].

Целюлоза/поліанілін (Цел/ПАн/Cel/PAн) електропровідні полімерні композити привернули значну увагу завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям, включаючи хімічні та електричні властивості, просте приготування, низьку вартість і відмінну екологічну стабільність [8, 15]. Ці характеристики дають можливість застосовувати подібні композитні матеріали як адсорбенти для очистки як питних, так і стічних вод від важких металів [16].

Вода – загальнонародний скарб, який відіграє важливу роль для всього живого і неживого. Людина є одним із основних споживачів води. Однак лише менше 1 % прісної води є легкодоступною для людства [17]. З іншого боку, люди є одними з найбільших забруднювачів води. Забруднення води залишається всезагальною загрозою практично для всіх країн через посилення індустріалізації, розробки і розвитку все нових і нових технологій. Різноманітні виробництва утворюють велику кількість токсичних стічних вод, що містять важкі метали [18–19]. Спокуси, які містять важкі метали, не піддаються біологічному розкладанню і здатні до біоакмулювання в живих тканинах, що може спричинювати значні витрати для безпеки навколишнього середовища та забезпечення здоров'я людини [20–21]. Серед переліку важких металів значне місце з токсичності впливу на людський організм посідає хром [22–23]. Хром займає п'яте місце серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [24].

Ефективність осадження ПАн на поверхню мікрофібрил Цел залежить від вибору умов проведення реакції окиснення аніліну, природи кислоти–допанта,

співвідношення концентрацій мономер/окисник та співвідношення мас Ан/Цел, температури синтезу, ступеня дисперсності та попередньої підготовки Цел [25]. Поширеним допантом для синтезу як ПАН, так і композитів Цел/ПАН зазвичай слугує хлоридна кислота (HCl). Синтез композита ПАН з мікрофібрилярною Цел у водних розчинах HCl і дослідження їхніх структурних та сорбційних стосовно Cr(VI) властивостей є темою цього дослідження. Композитні матеріали, які містять Цел та ПАН, у яких поліанілін допований HCl, є цікавими з огляду їхньої екологічності, високої хімічної стійкості та адсорбційної здатності. Використання зразків ПАН та композита Цел/ПАН для видалення та адсорбції Cr(VI) з модельних водних розчинів проводили без додаткового підкиснення.

2. Матеріали та методика експерименту

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезів зразків ПАН та композита Цел/ПАН використовували: анілін (An/An), амоній пероксодисульфат (АПС/APS), виробник Aldrich, хлоридну кислоту (HCl) та суміш вибілених мікрофібрилярних целюлоз, а саме: целюлозу торговельної марки (ТМ) Linters, помел 1 290 μm , в'язкість 37 050 мПа·с, ступінь полімеризації 2 050, виробник ADM, США та два зразки целюлози ТМ Biofloc (HV+,MV), помел 1 290 з в'язкістю 24 700 мПа·с і 10 530 мПа·с та ступенями полімеризації 1 400 та 1 150, відповідно, виробник Tembec, Canada, за масового співвідношення (в %) 50,0 : 37,5 : 12,5. Як розчинник використовували дистильовану воду.

2.2. Методика синтезу ПАН та композита Цел/ПАН

2,5 г аніліну розчиняли у 400 мл 0,5 М водного розчину HCl, а наважку АПС (6,675 г) – у 100 мл 0,5 М водного розчину HCl. До розчину An у 500 мл стакані за перемішування одноразово вносили розчин АПС. Після чого перемішування продовжували ще годину. Отриману зелену водну суспензію відстоювали впродовж 24 год. Після чого її відфільтровували і промивали 1 л дистильованої води.

Синтез композита зі співвідношенням Цел/ПАН (2 : 1) проводили за подібною до синтезу ПАН методикою. Наважку An (2,500 г) розчиняли у 400 мл, а наважку АПС (6,675 г) – у 100 мл водного розчину 0,5 М HCl. До розчину An додали наважку целюлози (5,000 г) і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години зі швидкістю 200 об/хв, після цього піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв. На наступному етапі знову перемішували розчин впродовж години за допомогою механічної мішалки та одноразово вводили АПС, який був попередньо розчинений у водному розчині 0,5 М HCl. Отриману зелену водну суспензію також відстоювали впродовж 24 год. Промивання зразків проводили так само, як і для зразка ПАН.

Завдяки такому синтезу отримано зразки ПАН та композита Цел/ПАН, у яких ПАН є допований хлоридною кислотою в процесі синтезу. Отримані зразки використовували для дослідження видалення та сорбції оксіаніонів Cr(VI) з модельних водних розчинів.

Таблиця 1

Співвідношення компонентів, узятих для синтезу. Маса АПС = 6,675 г, $T = 298 \pm 1$ К

Table 1

Ratio of components taken for synthesis. Mass of APS = 6.675 g, $T = 298 \pm 1$ K

Зразок	Маса Цел, г	Маса Ан, г	Відношення Цел:ПАН
Цел	1,00	–	1:0
ПАН	–	2,50	0:1
Цел/ПАН	5,00	2,50	2:1

2.3. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей Цел, ПАН та композита Цел/ПАН

Для дослідження фізико-хімічних властивостей зразків Цел, ПАН та композита Цел/ПАН використовували сучасні методи, які дають можливість виявити належність зразка до відповідного класу сполук та визначити співвідношення компонентів композита, що набувається після синтезу.

2.3.1. ІЧ–ФП спектральний аналіз зразків

ІЧ–ФП зразків у діапазоні $4\ 000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR. Крок сканування 5 см^{-1} .

2.3.2. Термогравіметричний аналіз зразків

Термічний аналіз порошкоподібних зразків виконували за допомогою дериватографа марки Q 1500-D в температурному інтервалі $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 10 град/хв в атмосфері повітря з використанням корундових тиглів та еталона Al_2O_3 . Маса зразка становила 200 мг.

2.3.3. X-променево-флуоресцентний аналіз зразків

X-променево-флуоресцентний аналіз (X–ПФА) зразків після адсорбції проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Експозиція випромінювання становила $50\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.4. УФ–В спектральний аналіз зразків

Ультрафіолето-видимий (УФ–В) спектральний аналіз вихідних розчинів та розчинів під час адсорбції виконували за допомогою спектрофотометра марки Cadas 100 в межах $350\text{--}600\text{ нм}$ з кроком 10 нм .

2.4. Методика проведення адсорбційних досліджень

Дослідження адсорбційних властивостей зразками ПАН та композита Цел/ПАН, а також вихідної Цел проводили шляхом уведення до наважки адсорбента масою $0,1\text{ г}$ 20 мл водного розчину відповідної концентрації Cr(VI) з наступним відбором проби об'ємом 500 мкл та її фотометруванням за допомогою спектрофотометра марки Cadas 100 в межах $350\text{--}600\text{ нм}$ з кроком 10 нм . За інтенсивністю смуги при 350 нм визначали концентрацію Cr(VI) в розчинах. Рівноважні концентрації Cr(VI) у досліджуваних розчинах визначали за градувальним графіком. Розчин сорбтиву перед дослідженнями спеціально не підкислювали.

Відсоток видалення ($B\%$) Cr(VI) з розчину сорбтиву обчислювали за формулою:

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

а рівноважну адсорбцію – за формулою:

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

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 сорбента, використаного в експерименті, г.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. ІЧ–ФП спектральний аналіз зразків

ІЧ–ФП спектральний аналіз зразків проводили для визначення структури ПАН та композита Цел/ПАН. Як бачимо з рис. 1, ІЧ–ФП спектр зразка ПАН містить набір характеристичних, властивих для поліаніліну, смуг [25]. Характеристичні смуги за ~ 1577 та ~ 1475 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням $\text{C}=\text{C}$ –хіноноїдних (Q) і бензеноїдних (B) кілець у макромолекулах, відповідно, наявні і в спектрі композита Цел/ПАН. Смуга і плече за ~ 1300 і ~ 1240 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням $\text{C}-\text{N}$ і $\text{C}-\text{N}^+\bullet$ зв'язків, є ознакою протонованого стану ПАН, тобто емеральдинової солі хлоридної кислоти.

У ІЧ–ФП спектрі композита наявна менш інтенсивна, ніж у спектрі Цел, смуга за ~ 1025 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ і $\text{H}-\text{O}$ груп Цел [25]. Значно менша інтенсивність цієї характеристичної для Цел смуги (див. рис. 1, 2) в спектрі зразка композита очевидно зумовлена електромагнітним екрануванням мікроболокон Цел шаром ПАН [25].

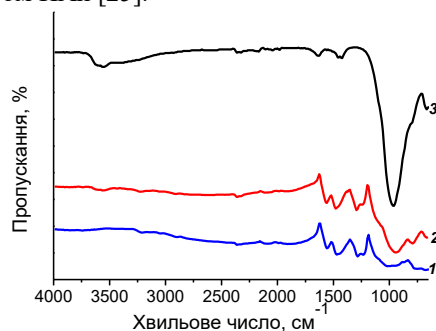


Рис. 1. ІЧ–ФП–спектри досліджуваних зразків: 1 – ПАН; 2 – композита Цел/ПАН; 3 – Цел
Fig. 1. IR–FT–spectra of the studied samples: 1 – PAN; 2 – composite Cel/PAN; 3 – Cel

Зі спектра композита Цел/ПАН бачимо, що значне зменшення інтенсивності смуги поглинання за ~ 1025 cm^{-1} засвідчує, що на поверхні мікроболокон Цел наявний шар ПАН, осаджений у процесі синтезу.

3.2. Дериватографічний аналіз

Дериватографічний аналіз зразків ми використовували для оцінки термічної стійкості отриманих зразків, а також для визначення співвідношення Цел : ПАН у зразку композита. На рис. 2 наведено дериватограми, які містять криві термогравіметричного (ТГ) аналізу, диференціально-термогравіметричного (ДТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА) зразків Цел, ПАН та Цел/ПАН.

Як бачимо з ТГ-кривої зразка Цел (рис. 2, *a*), втрата маси зразком протікає в три стадії – від ~ 40 до ~ 470 °С.

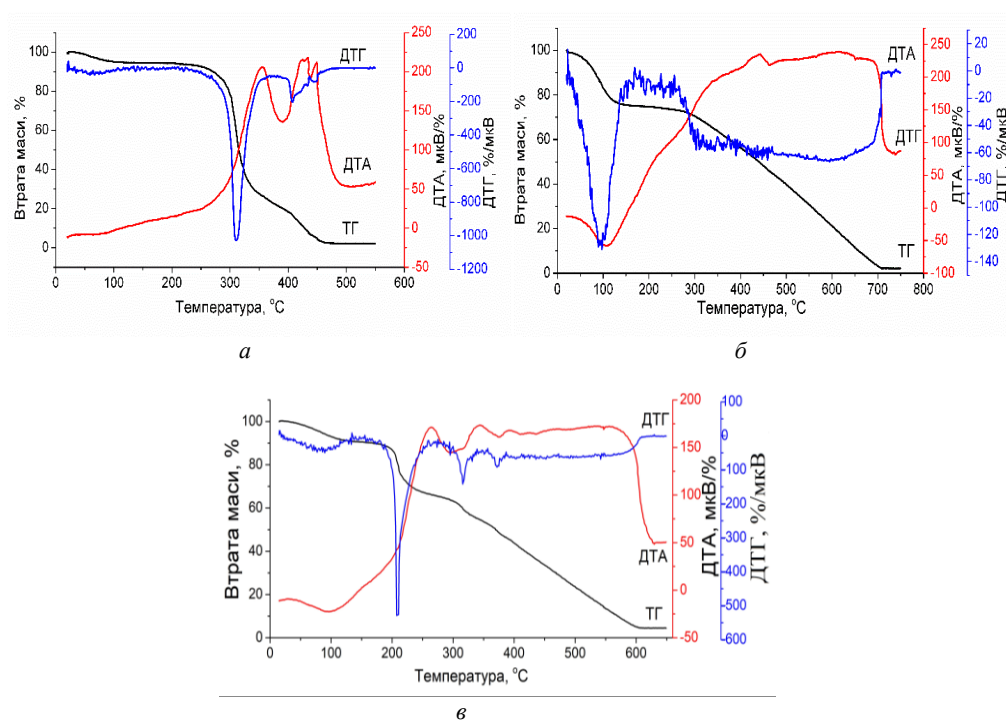


Рис. 2. Криві ТГ-, ДТА- і ДТГ аналізів зразків: *a* – Цел; *б* – ПАН; *в* – Цел/ПАН
Fig. 2. Curves of TG-, DTA- and DTG analyzes of samples: *a* – Cel; *b* – PAN; *c* – Cel/PAN

Найбільша втрата маси зразком відбувається у другій від 250 до 370 °С та третій від 370 до ~ 470 °С стадіях і сумарно становить ~ 94 % та зумовлена розкладом целюлози. Усі три стадії втрати маси зразком Цел підтверджуються відповідними змінами на ДТГ та ДТА-кривих. Втрата маси зразками ПАН становить ~ 100 % до 700 °С, а композита Цел/ПАН – майже 100 % до 600 °С. Як бачимо з рис. 2, зразок ПАН повністю деструктує (втрачає масу) за досягнення ~ 700 °С. З аналізу ТГ-кривих з'ясовано, що вміст ПАН у композиті становить $\sim 50 \pm 1$ %.

3.3. Видалення Cr(VI) зразками композита поліанілін/целюлоза

Ефективність видалення оксіаніонів Cr(VI) з водних розчинів досліджували за різних його початкових концентрацій (100, 200 та 300 мг/л) різними масами композита Цел/ПАН (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 та 0,5 г). На рис. 3 зображено кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками Цел/ПАН, які дають змогу оцінити відсоток видалення та залежність видалення Cr(VI) від часу контакту зі зразками адсорбентів.

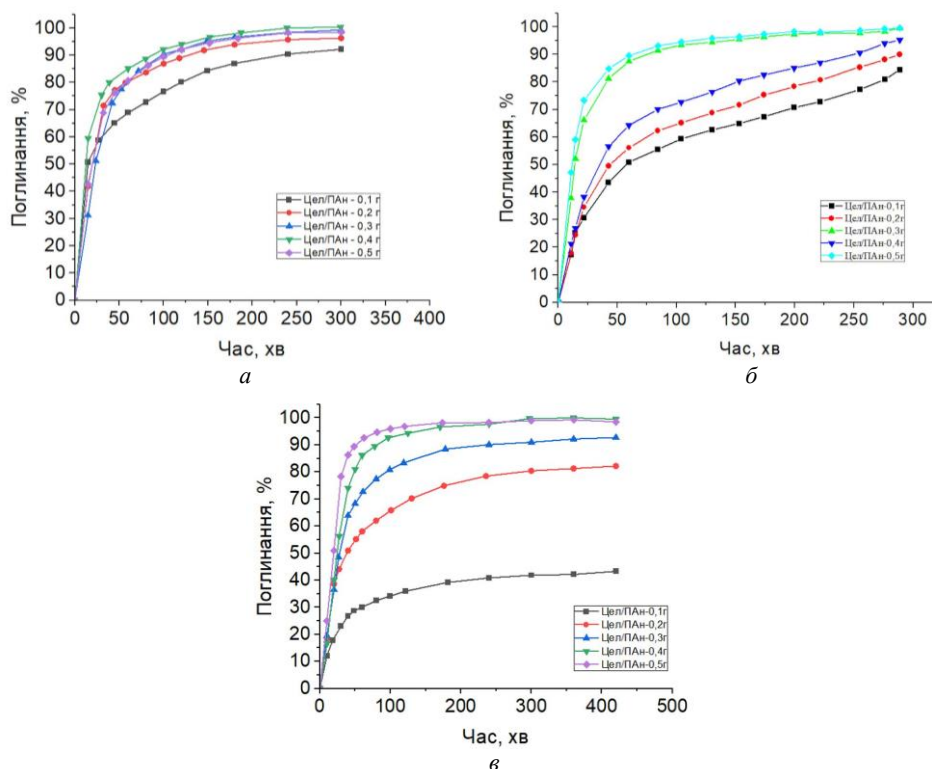


Рис. 3. Кінетичні криві видалення (%) Cr(VI) різними масами зразка Цел/ПАН.
Концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300
Fig. 3. Kinetic curves of absorption (%) of Cr(VI) by different weights of the Cel/PAN sample.
Concentration of Cr(VI) in initial solutions, mg/L: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300

Як бачимо, час виходу кривих на “плато” для зразків Цел/ПАН за концентрацій Cr(VI), що дорівнює 100 та 300 мг/л, становить близько 100–150 хв (див. рис. 3, *a*, *c*). Для концентрації Cr(VI) 200 мг/л час виходу кривих на “плато” для зразків Цел/ПАН становить 300 хв (див. рис. 3, *b*). Видалення Cr(VI) майже для всіх зразків композита Цел/ПАН становить 96–98 %. Поглинання Cr(VI) для різних за масою зразків композита Цел/ПАН за концентрації 100, 200, 300 мг/л збільшується зі збільшенням маси композита. Такий результат очікуваний завдяки збільшенню дози адсорбенту, що приводить до збільшення площі його поверхні.

3.4. Адсорбція Cr(VI) зразками композита поліанілін/целюлоза

Значення величин рівноважної адсорбції розраховували за рівнянням (2). На рис. 4 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразками Цел/ПАН. Як бачимо, вихід кривих на “плато” для майже всіх мас зразка Цел/ПАН за концентрацій Cr(VI) 100, 200 та 300 мг/л відбувається за час ~150–250 хв (див. рис. 3, *a–c*). З рис. 4 бачимо, що композит Цел/ПАН масою 0,1 г демонструє найбільше значення адсорбційної ємності стосовно Cr(VI), що дорівнює 9–13 мг/г для різних вихідних концентрацій Cr(VI).

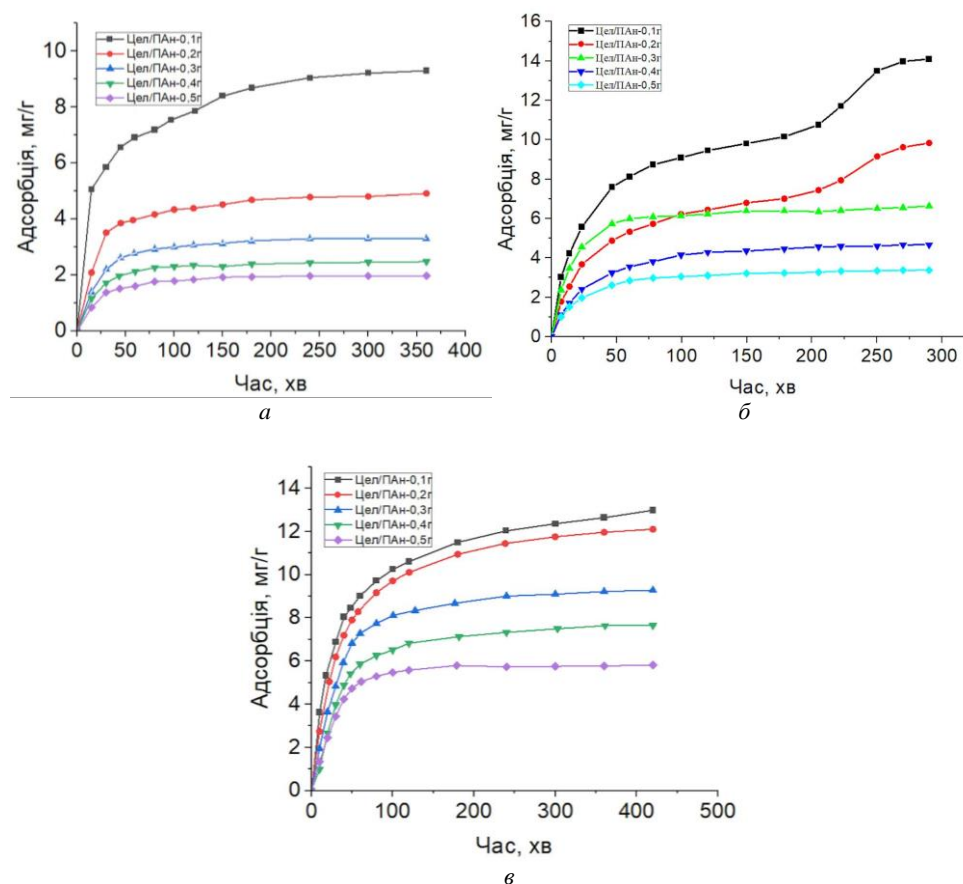


Рис. 4. Кінетика адсорбції Cr(VI) різними масами композита Цел/ПАн за концентрації водних розчинів Cr(VI), мг/л: *a* – 100; *б* – 200; *в* – 300

Fig. 4. Kinetics of Cr(VI) adsorption by different weights of the Cel/PAn composite depending on the concentration of Cr(VI) aqueous solutions, mg/L: *a* – 100; *b* – 200; *c* – 300

Це можна пояснити частковим агрегуванням мікрофібрил Цел/ПАн, що викликає блокування активних ділянок для адсорбції Cr(VI) і призводить до зниження ефективності адсорбції. Також це може бути пов'язано з наявністю більшого числа оксіаніонів Cr(VI) біля центрів адсорбції, що призводить до насичення всіх активних адсорбційних центрів на поверхні адсорбента, що ще більше зменшує ефективність адсорбції.

Як бачимо з рис. 4, *a*, *б*, адсорбційна ємність також збільшується зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у водному розчині, оскільки більша початкова концентрація підвищує рушійну силу для подолання масоопору та опору оксіаніонів металу між твердою та водною фазами, внаслідок чого збільшується ймовірність зіткнення з Cr(VI) вмісними іонами і сорбентом.

3.5. Математична обробка кінетичних кривих сорбції оксіаніонів Cr(VI) зразком Цел/ПАН

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

Константи швидкості псевдо-першого порядку, які характеризують енергію взаємодії (спорідненість) оксіаніонів Cr(VI) і сорбенту – зразка Цел/ПАН з різною масою – одержано за залежністю в координатах $\ln(q_{\max}-q_t) - t$ (рис. 5), константи швидкості псевдо-другого порядку – за залежністю $t/q_t - t$ (рис. 6).

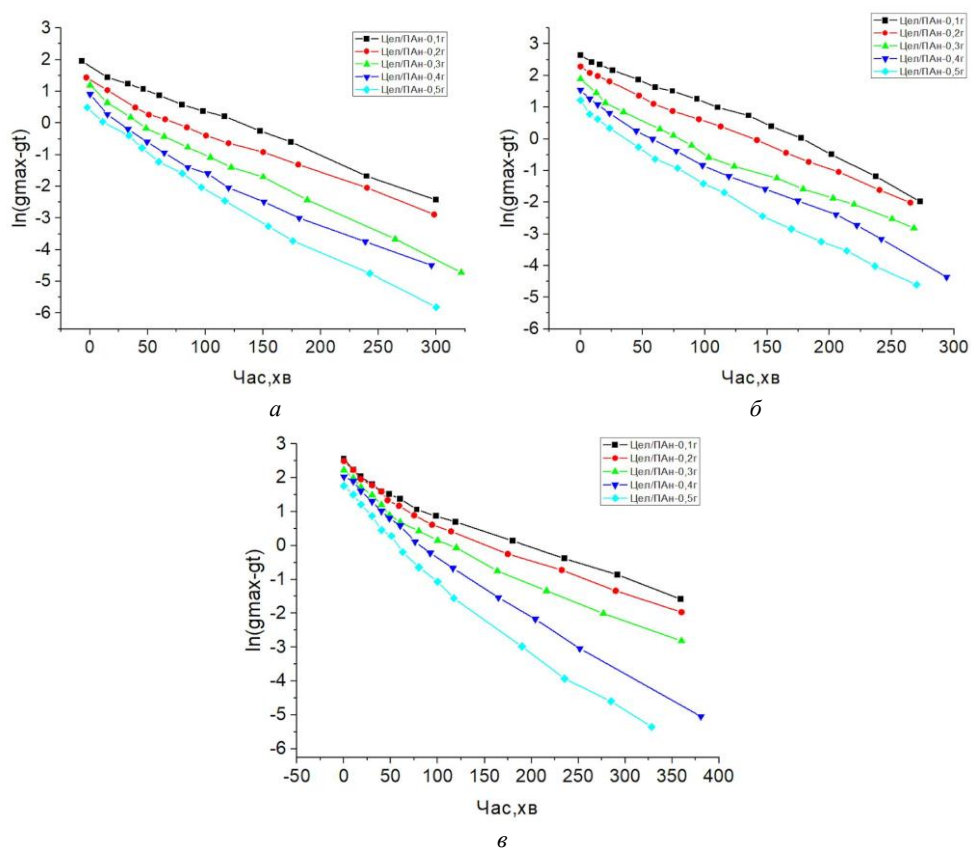


Рис. 5. Кінетичні криві псевдо-першого порядку сорбції Cr(VI) різною масою зразка Цел/ПАН за концентрації розчину, мг/л: а – 100; б – 200; в – 300

Fig. 5. Pseudo-first-order kinetic curves of Cr(VI) sorption by Cel/PAN samples depending on the concentration of the solution, mg/L: a – 100; b – 200; c – 300

До табл. 2 занесено результати, визначених параметрів адсорбції Cr(VI) різними масами зразка Цел/ПАН, розрахованими за рівняннями кінетичної моделі псевдо-першого порядку.

Таблиця 2

Параметри сорбції Cr(VI) композитом Цел/ПАН, розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдо-першого порядку

Table 2

Parameters of Cr(VI) sorption by the Cel/PAN composite, calculated according to the linearized equation of the pseudo-first-order kinetic model (Cr(VI))

Зразки	Концентрація, мг/л	$k_2, \text{мг/г} \cdot \text{хв}$	R^2	Адсорбція Cr(VI), мг/г	
				Розрахована	Експериментальна
Цел/ПАН (0,1 г)	100	0,0138	0,9985	5,7	9,31
	200	0,0158	0,9951	14,35	14,09
	300	0,0106	0,9886	8,43	12,99
Цел/ПАН (0,2 г)	100	0,0135	0,9941	2,99	4,92
	200	0,0157	0,9988	8,69	9,83
	300	0,0119	0,9846	7,73	12,11
Цел/ПАН (0,3 г)	100	0,0173	0,9964	2,29	3,31
	200	0,0165	0,9909	4,27	6,64
	300	0,0138	0,9853	5,93	9,28
Цел/ПАН (0,4 г)	100	0,0176	0,9871	1,42	2,48
	200	0,0186	0,9952	3,45	4,67
	300	0,0188	0,9948	5,88	7,65
Цел/ПАН (0,5 г)	100	0,0207	0,9953	1,16	1,97
	200	0,0208	0,9957	2,27	3,38
	300	0,0217	0,9931	4,01	5,81

Для розуміння та пояснення механізму перебігу адсорбції ми застосували також кінетичну модель псевдо-другого порядку, яка залежить від кількості сорбованого на поверхні адсорбенту сорбтиву і кількості, сорбованого Cr(VI) за досягнення рівноваги. Як бачимо з рис. 6, залежності $t/q_t = f(t)$ є практично лінійними.

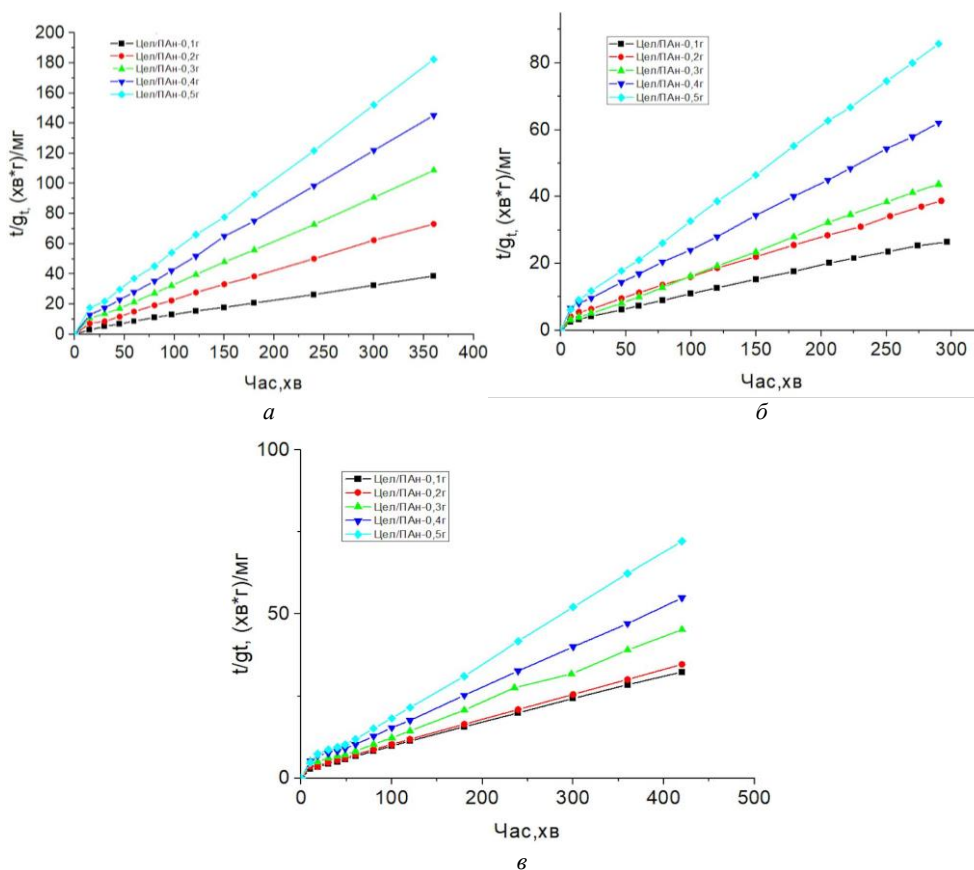


Рис. 6. Кінетичні криві псевдо-другого порядку сорбції Cr(VI) зразком Цел/ПАН різної маси за концентрації розчину, мг/л: а – 100; б – 200; в – 300

Fig. 6. Pseudo-second-order kinetic curves of Cr(VI) sorption by Cel/PAn samples depending on the concentration of the solution, mg/L: a – 100; b – 200; c – 300

До табл. 3 занесено результати визначених параметрів асорбції Cr(VI) різними масами зразка Цел/ПАН, розрахованими за лінеаризованими рівняннями кінетичної моделі псевдо-другого порядку.

Як бачимо, значення кореляційного коефіцієнта (R^2) для різних мас зразків Цел/ПАН та початкових концентрацій Cr(VI) коливаються у межах від 0,9971 до 0,9994, що є дуже добрим показником. Розраховані значення величин сорбції практично збігаються з експериментальними значеннями, отриманими після завершення процесу.

Таблиця 3

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

Table 3

Parameters of Cr(VI) sorption by Cel/PAn composites, calculated according to the linearized equation of the pseudo-second-order kinetic model

Зразки	Концентрація, мг/л	k_2 , мг/г*хв	R^2	Адсорбція Cr(VI), мг/г	
				Розрахована	Експериментальна
Цел/ПАН (0,1 г)	100	0,0053	0,9976	9,7	9,31
	200	0,0039	0,9974	11,59	12,99
	300	0,0032	0,9982	12,60	14,10
Цел/ПАН (0,2 г)	100	0,0138	0,9989	5,05	4,92
	200	0,0047	0,9971	8,12	9,83
	300	0,0027	0,9981	12,84	12,11
Цел/ПАН (0,3 г)	100	0,0215	0,9900	3,44	3,31
	200	0,0159	0,9994	6,76	6,64
	300	0,0042	0,9976	9,88	9,28
Цел/ПАН (0,4 г)	100	0,0348	0,9993	2,55	2,48
	200	0,0095	0,9981	5,00	4,67
	300	0,0075	0,9991	7,91	7,65
Цел/ПАН (0,5 г)	100	0,0374	0,9990	2,06	1,97
	200	0,0204	0,9991	3,53	3,38
	300	0,0305	0,9997	5,87	5,82

3.6. Ізотерми адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха

Ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха ми використали для визначення спорідненості адсорбентом до адсорбату, а також для уявлення про механізм адсорбції. Основне припущення теорії Ленгмюра полягає в тому, що всі адсорбційні центри експотенціальні та рівномірно розподілені по поверхні адсорбенту (ідентичні) і на них відбувається адсорбція з утворенням моношару адсорбтиву. Тоді як згідно з теорією Фрейндліха адсорбція відбувається на гетерогенних неоднорідних поверхнях з утворенням багат шарової адсорбції. На рис. 7 зображено ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха в лінеаризованих координатах.

Як бачимо з табл. 4, коефіцієнт кореляції (R^2) для ізотерми Ленгмюра дорівнює 0,9987–1,0000 для різних мас зразка композита Цел/ПАН (0,1–0,5 г), а для ізотерми Фрейндліха його значення є у межах від 0,9885–0,9988. Це показує, що модель Ленгмюра краще описує адсорбцію цими зразками, на відміну від моделі Фрейндліха. Також це означає, що поверхня адсорбенту є однорідною і на ній відбувається моношарова адсорбція адсорбату.

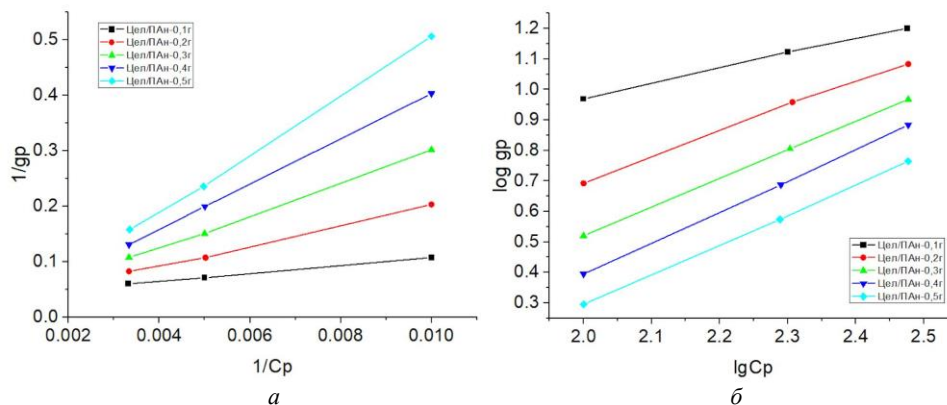


Рис. 7. Ізотерми адсорбції оксіаніонів Cr(VI) зразками Цел/ПАН: а – Ленгмюра; б – Фрейндліха
 Fig. 7. Isotherms of adsorption of Cr(VI) oxyanions by Cel/PAN samples:
 a – Langmuir; b – Freundlich

Таблиця 4

Параметри моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха

Table 4

Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Зразок	Моделі ізотерм					
	Ленгмюра			Фрейндліха		
	q_p , мг/г	b , л/мг $\times 10^{-4}$	R^2	K , (мг $^{1-n}$ л n /г)	n	R^2
Цел/ПАН (0,1 г)	27,8087	50,42	0,9997	1,0507	2,0033	0,9873
Цел/ПАН (0,2 г)	53,5906	10,16	0,9987	9,4046	1,1917	0,9886
Цел/ПАН (0,3 г)	138,5042	2,46	0,9995	23,1649	1,0585	0,9988
Цел/ПАН (0,4 г)	193,0502	1,27	1,0000	43,6375	0,9871	0,9969
Цел/ПАН (0,5 г)	44,9236	4,22	0,9999	43,9805	1,0397	0,9885

*Примітка: в дужках вказано маси зразків композитів Цел/ПАН, узятих для адсорбції.

Результати, отримані під час опрацювання ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 4), засвідчують що значення величини адсорбції досягає максимального значення за маси адсорбенту 0,4 г. Подібне зростання адсорбційної ємності від маси адсорбенту описано в праці [27].

3.7. X-променево-флуоресцентний аналіз зразків

Для визначення наявності у сухих залишках Цел/ПАН, видаленого Cr(VI) із розчинів, ми провели X-ПФА аналіз вмісту загального Cr в композиті. X-ПФА зазвичай використовують для виявлення майже всіх елементів періодичної таблиці в різних типах зразків, таких як рідини, ґрунти, метали та пластмаси [28]. X-ПФА метод, як і всі інші, зазвичай має помилки залежно від елемента і його концентрації. Однак результати можуть бути досить інформативними.

X-променево-флуоресцентні спектри сухих зразків Цел/ПАН після адсорбції Cr(VI) із водних розчинів з концентрацією сорбтиву 200 мг/л зображено на рис. 8. Гострий інтенсивний дифракційний пік за 5,55 кеВ і менш інтенсивний за 5,95 кеВ свідчать про вміст хрому у зразках після сорбції. Збільшення вмісту адсорбенту призводить до зміни характеру спектра, в якому, наприклад, як властивому для зразка Цел/ПАН (0,5) в межах 7–32 кеВ, наявне широке гало з інтенсивним піком, зумовлене високим вмістом адсорбенту (див. рис. 8).

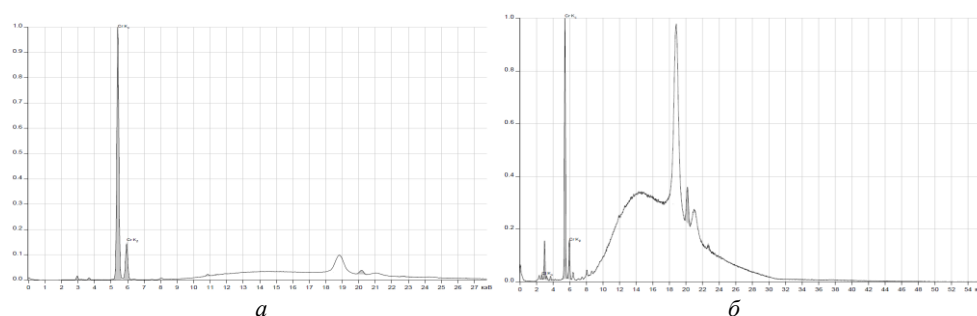


Рис. 8. X-променево-флуоресцентні спектри зразків після сорбції Cr(VI):

a – Цел/ПАН (0,1); *б* – Цел/ПАН (0,5)

Fig. 8. X-Ray fluorescence spectra of samples after Cr(VI) sorption:

a – Cel/PAn (0,1); *b* – Cel/PAn (0,5)

У X-променево-флуоресцентних спектрах зразків наявні також піки слабкої інтенсивності, які відповідають калію і хлору.

Результати визначень Cr, K та Cl наведено в табл. 4. Однак ці результати не є абсолютними величинами, а тільки індикаторними, що свідчать про наявність елементів у складі цих композитів і дають змогу простежувати за тенденцією їхньої зміни залежно від концентрації розчину та маси адсорбенту.

З результатів X–ПФА зразків бачимо, що вміст хрому в зразках адсорбентів після сорбції зменшується зі збільшенням вмісту адсорбенту в розчині сорбтиву (див. табл. 5). Ці результати підтверджують дані табл. 4, де показано, що адсорбційна ємність зразка Цел/ПАН зростає до максимального значення за вмісту адсорбенту 0,4 г. Вміст калію у зразках адсорбенту є низьким, що засвідчує незначну його адсорбцію на поверхні адсорбенту. Однак зі збільшенням вмісту адсорбенту вміст іонів калію зростає від 0,0549 % за вмісту Цел/ПАН – 0,1 г до 0,3515 % за вмісту Цел/ПАН – 0,5 г.

Таблиця 5

Результати X-променево-флуоресцентного аналізу зразків Цел/ПАН після адсорбції Cr(VI)

Table 5

Results of X-ray fluorescence analysis of Cel/PAn samples after Cr(VI) adsorption

Зразок	Вміст Cr, K та Cl в зразках після адсорбції, %		
	Cr	K	Cl
Цел/ПАН 0,1	98,7864 ± 0,1121	0,0549 ± 0,0251	1,1587 ± 0,9773
Цел/ПАН 0,2	97,5069 ± 0,2521	0,0282 ± 0,0409	2,4584 ± 1,4225
Цел/ПАН 0,3	97,0749 ± 0,2392	0,1180 ± 0,0495	2,8071 ± 1,4799
Цел/ПАН 0,4	86,0471 ± 0,6207	0,2115 ± 0,1040	13,7415 ± 2,8765
Цел/ПАН 0,5	77,4800 ± 0,9209	0,3515 ± 0,1884	22,1685 ± 4,3595

Вміст хлору, який є іоном кислоти–допанта (хлоридної кислоти) приблизно на два порядки, є вищим за вміст калію, що підтверджує наявність у макромолекулах ПАН кислоти–допанта, що підтверджує емеральдинову форму-стан ПАН (емеральдинова сіль). Наявність HCl забезпечує рН в межах ділянок макромолекул, які відповідають центрам адсорбції, призводячи до утворення протонованих аміно- ($-N^{*+}H$) та іміно- ($-N^{*+}=$) груп макромолекул ПАН. Ці протоновані групи і є центрами адсорбції оксіаніонів Cr(VI). За умов проведення експерименту утворюваний відновленням Cr(VI) поліаніліном Cr(III) чудово адсорбується поліаніліном, осадженим на поверхні мікрофібрил целюлози.

Отже, результати проведених досліджень свідчать про адсорбційну важливість зразків Цел/ПАН стосовно оксіаніонів Cr(VI).

4. Висновки

1. Дослідження видалення та адсорбції Cr(VI) з модельних водних розчинів зразком композита Цел/ПАН за співвідношення 2 : 1 (г : г) з розчинів різних концентрацій Cr(VI) та вмісту адсорбенту показали, що важливу роль відіграє ПАН, а сама Цел слугує матрицею-носієм поліаніліну. В межах досліджуваних концентрацій Cr(VI) 100, 200 та 300 мг/л адсорбент добре поглинає оксіаніони Cr(VI) з високою ефективністю.
2. Значення адсорбційних ємностей за Ленгмюром зростають зі збільшенням маси адсорбенту і досягають максимального значення 193,05 мг/г за вмісту адсорбенту в розчині адсорбтиву 0,4 г.
3. Близькі до одиниці значення коефіцієнтів кореляції (R^2) для зразків композита Цел/ПАН в межах досліджуваних концентрацій і мас адсорбенту добре узгоджуються з ізотермами Ленгмюра та Фрейндліха, відповідні значення констант рівняння Ленгмюра (b) та рівняння Фрейндліха (K_f), коефіцієнтів розподілу Ленгмюра (R_L) та інтенсивності Фрейндліха (n) свідчать про те, що адсорбція є сприятливою і оборотною (за Ленгмюром) і сприятливою та неоднорідною (за Фрейндліхом).
4. Експериментальні дані добре узгоджуються з кінетичною моделлю псевдо–другого порядку, де константа швидкості (K_t) та адсорбційна здатність (q_e) значно залежать від концентрації Cr(VI).
5. За результатами X-променевого-флуоресцентного аналізу підтверджено те, що Хром є адсорбованим на поверхні адсорбенту Цел/ПАН, очевидно, у вигляді Cr(III).

5. Подяка

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

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

1. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers // *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21, Iss. 7. P. 1965–1975.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>
2. *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>
3. *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>
4. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomater.* 2013. Vol. 3, Iss. 3. P. 498–523.
DOI: <https://doi.org/10.3390/nano3030498>
5. *Jahan K., Kumar N., Verma V.* Removal of hexavalent chromium from potable drinking water by polyaniline coated bacterial cellulose mat // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018. Vol. 4, Iss. 10. P. 1589–1603. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8EW00255J>
6. *Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A.* et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // *Progr. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28, Iss. 12. P. 1701–1753.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>
7. *Hnizdiukh Yu. A., Yatsyshyn M. M., Reshetnyak O. V.* Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / In: Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. (eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials* // Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). Toronto; New Jersey, 2017. P. 423–473.
DOI: [10.1201/9781315366357-12](https://doi.org/10.1201/9781315366357-12)
8. *Siró I., Plackett D.* Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review // *Cellulose.* 2010. Vol. 17. P. 459–494.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
9. *Barik A., Solanki P. R., Kaushik A.* et al. Polyaniline–Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite for Cholesterol Detection // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. Vol. 10, No. 10. P. 6479–6488. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2511>
10. *Casado U. M., Aranguren M. I., Marcovich N. E.* Preparation and characterization of conductive nanostructured particles based on polyaniline and cellulose nanofibers // *Ultrason. Sonochem.* 2014. Vol. 21, Iss. 5. P. 1641–1648.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.012>
11. *Fei G., Wang Y., Wang H.* et al. Fabrication of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite paper with excellent conductivity, strength and flexibility // *ACS Sust. Chem. Engineer.* 2019. Vol. 7, Iss. 9. P. 8215–8225.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06306>
12. *Rana A. K., Scarpa F., Thakur V. K.* Cellulose/polyaniline hybrid nanocomposites: Design, fabrication, and emerging multidimensional applications // *Industri. Crops Prod.* 2022. Vol. 187. P. 115356. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115356>
13. *Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 3358–3393.
DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

14. *Joffre T., Wernersson E. L. G., Miettinen A.* et al. Swelling of cellulose fibres in composite materials: Constraint effects of the surrounding matrix // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 74. P. 52–59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.006>
15. *Jawaid M., Khalil A. H. P. S.* Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 86. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>
16. *Fu F., Wang Q.* Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // *J. Environ. Manage.* 2011. Vol. 92, Iss. 3. P. 407–418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
17. *Adeleye A. S., Conway J. R., Garner K.* et al. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: costs, benefits, and applicability // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 286. P. 640–662. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.105>
18. *Dutta K., De S.* Aromatic conjugated polymers for removal of heavy metal ions from wastewater: a short review // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2017. Vol. 3. P. 793–805. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7EW00154A>
19. *Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y.* Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 191, Iss. 10. P. 1044–1055. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.130>
20. *Anjum M., Miandad R., Waqas M.* et al. Remediation of wastewater using various nanomaterials // *Arab. J. Chem.* 2019. Vol. 12, Iss. 8. P. 4897–4919. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>
21. *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>
22. *Kimbrough D. E., Cohen Y., Winer A. M.* et al. A critical assessment of chromium in the environment. *Crit. Rev. // Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 29, Iss.1. P. 1–46. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
23. *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/10.1080/10643389.2018.1564526>
24. *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>
25. *Kolodiy M., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* et al. Comparative analysis of absorption capacity of Cr(VI) polyaniline and cellulose/polyaniline composites synthesized in aqueous solutions of organic acids // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2022. Iss. 63. P. 262–280. DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.262>
26. *Kolodii M., Vereshchagin O., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Thermal analysis of polyaniline and cellulose/polyaniline composites, synthesized in the water solutions of organic acids // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. LVI. P. 152–168 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.152>
27. *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, Iss. 1. P. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>

28. *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>
29. *Zhang R., Ma H., Wang B.* Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using polyaniline doped with sulfuric acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, Iss. 20. P. 9998–10004. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1008794>

STUDY OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF CELLULOSE/POLYANILINE COMPOSITE IN RELATION TO Cr(VI) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

N. Gutak¹, Kr. Vlad¹, M. Yatsyshyn^{1*}, Yu. Stetsiv¹, O. Vereshchagin^{2*},
A. Zelinskiy¹, N. Pandyak³, O. Reshetnyak¹

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

²*SE Tylose GmbH & Co. KG, Wiesbaden,
Kasteler Str., 45, 65203 Wiesbaden, Germany;
e-mail: oleh.vereshchagin@googlemail.com*

³*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 105, 79057 Lviv, Ukraine*

Samples of the composite of cellulose with polyaniline (Cel/PAN), in which PAN is doped with hydrochloric acid in the synthesis process, were synthesized under mass ratio of Cel : aniline (An) equal 2 : 1. The synthesis of the composite was carried out by oxidation of aniline with ammonium peroxydisulfate (APS) in aqueous 0.5 M solutions of hydrochloric acid in the presence of a suspension of bleached cellulose.

The adsorption capacity of the produced samples of Cel/PAN composite regarding Cr(VI) were studied used electron spectroscopy (UV-B spectra) and X-ray fluorescence analysis methods. Adsorption was carried out in static mode from aqueous solutions at different (100, 200, and 300 mg/L) concentrations of Cr(VI) for different masses (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 g) of adsorbent. It was determined that the removal of Cr(VI) by samples of the individual PAN and Cel/PAN composite occurs by almost 98–100 %. The vast majority of Cr(VI) is adsorbed within 100–150 min. Adsorption of Cr(VI) oxyanions depends on their initial concentrations and adsorbent (Cel/PAN) mass.

It was determined that the kinetics of adsorption is described satisfactorily by kinetic equations for pseudo-first and pseudo-second orders. According to the research results, Langmuir and Freundlich isotherms were plotted. Their analysis shown that the process of adsorption of Cr(VI) oxyanions by the Cel/PAN sample, in which PAN doped with hydrochloric acid in the synthesis process, best agrees with the Langmuir adsorption model. It is shown that the adsorbed chromium remains in the adsorbent samples in the form of Cr(III).

Keywords: polyaniline, cellulose, composites, Cr(VI), adsorption.

Надійшла до редакції 01.11.2022
Прийнята до друку 17.05.23