

## Фізична хімія

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

### ПОРІВНЯННЯ АДСОРБЦІЙНИХ СТОСОВНО Cr(VI) ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІАНІЛІНУ ТА КОМПЗИТА ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН

М. Сидорко<sup>1\*</sup>, М. Яцишин<sup>1</sup>, А. Зелінський<sup>1</sup>, Н. Думанчук<sup>2</sup>,  
І. Марчук<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 інститут,  
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна  
e-mail: nataliya.dymanchuk@ukr.net

Досліджено зразки поліаніліну (ПАН) та композита цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) для адсорбції Cr(VI) із модельних водних розчинів. Як цеоліт використовували природний кліноптилоліт. Поліанілін та цеоліт/поліанілін синтезовано в 1,0 М водному розчині сульфатної кислоти (СК). Масове співвідношення компонентів композита Цт/ПАН становило приблизно 1 : 1. Адсорбційні дослідження зразків ПАН та Цт/ПАН стосовно оксіаніонів Cr(VI) проведено в концентраційних межах, а саме 100–500 мг/л без підкислення розчинів.

Для дослідження адсорбції зразками ПАН та Цт/ПАН використовували: електронну спектроскопію (ЕС); скануючу електронну мікроскопію (СЕМ); X-променеву енергодисперсійну спектроскопію (ЕДХС); картографування хімічних елементів (КЕ) та X-променевий флуоресцентний аналіз (ХПФА).

Показано, що процес видалення та адсорбції Cr(VI) є двостадійним процесом і залежить від вихідної концентрації Cr(VI) у розчинах. Зменшення відсотків поглинання та значень величин адсорбції як на першій стадії процесу, так і на другій стадії, як зразком ПАН, так і зразком Цт/ПАН простежується вже за концентрацій 400–500 мг/л. Перебіг другої стадії адсорбції є тривалішим і також залежить від початкових концентрацій розчинів. У другій стадії досягається практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів за концентрацій 100–300 мг/л.

Дослідження кінетики процесу адсорбції оксіаніонів Cr(VI) показало, що кінетика адсорбції добре описується кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку, а адсорбція відповідає моделі ізотерми Ленгмюра.

СЕМ дослідження зразків ПАН та композита Цт/ПАН до та після адсорбції Cr(VI) виявили, що морфологія частинок адсорбентів є різнорозмірною та різнофазовою, а поверхня – шорсткою та неоднорідною. Причому дисперсні частинки цеоліту покриті поліаніліном у процесі синтезу композита *in situ* у водних розчинах сульфатної кислоти. Аналіз ЕДХ спектрів поверхонь зразків підтвердив, що вони містять хімічні елементи, з яких сформовано зразки, а також адсорбований хром. Розподіл хрому на поверхні адсорбентів є практично рівномірним і залежить від концентрації вихідних розчинів.

*Ключові слова:* цеоліт, поліанілін, цеоліт/поліанілін, хром, адсорбція.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.244>

## 1. Вступ

Широкий спектр застосувань поліаніліну (ПАН), як одного з найбільш вивчених електропровідних полімерів, зумовлений різноманітними його фізико-хімічними властивостями [1]. Спрощену макромолекулярну структуру ПАН можна записати у вигляді формули  $[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$  [2]. Ступінь окиснення ( $y$ ) і число елементарних ланок ( $x$ ) залежать від багатьох чинників і умов синтезу та можуть бути різними, що визначають форму-стан утвореного в процесі синтезу ПАН. Із шести основних форм-станів ПАН [3] найбільш стабільними є емеральдинова основа (ЕМО) ( $y = 0,5$ ) і відповідна їй емеральдинова сіль (ЕМС). Емеральдинова сіль – електропровідна форма ПАН, утворюється в процесі синтезу за наявності неорганічних чи органічних кислот у реакційному середовищі, або шляхом обробки ЕМО водними розчинами цих кислот. Одними з важливих властивостей ПАН є його адсорбційні властивості стосовно катіонів важких металів (ВМ), катіонів органічних барвників та аніонів, серед яких і Cr(VI) [4]. Аміно ( $-NH-$ ) та іміно ( $-N=$ ) групи макромолекул ПАН є центрами для електростатичної адсорбції різних катіонів, зокрема Cr(III) [4, 5]. У протонізованому стані аміно- та іміно- групи макромолекул набувають позитивного заряду ( $B-NH^+-B$  або  $Q=NH^+-B$ ) і є хорошими адсорбентами аніонів, зокрема оксіаніонів Cr(VI) [4–6]. Причому ПАН є відновником оксіаніонів Cr(VI) до іонів Cr(III), окиснюючись до стану перніграніліну (ПНАн) [6, 7]. Втім, утворений Cr(III) хелатується адсорбційними центрами макромолекул ПАН і залишається в структурі поліаніліну [4–7].

Продуктом хімічного окиснення аніліну, як одного із простих методів синтезу, є порошкоподібний ПАН різного ступеня дисперсності і з різною морфологією частинок [1, 4]. Мікрокомпозитні адсорбенти на основі поліаніліну мають чимало недоліків порівняно з наноккомпозитними адсорбентами, насамперед це значно менші площі поверхонь, що в адсорбції має велике значення. Однак це є вагомою перевагою таких композитів над наноккомпозитами. Отримання мікрокомпозитних адсорбентів значно дешевший процес і з ними простіше працювати, особливо в адсорбційних процесах [8]. Використання чистого ПАН нанорозмірного масштабу як адсорбенту є проблемним через падіння тиску за протікання забрудненої води через адсорбційну колону, що значно сповільнює процес очищення аж до його припинення. Нанесення ПАН на матеріали різної природи, форми та розмірів, використовуючи метод окиснення аніліну *in situ*, за їхньої наявності в реакційному середовищі [9–11], може покращувати сорбційну ефективність ПАН [4, 9].

До таких матеріалів належать природні мінерали, серед яких і цеоліти [10]. Цеоліт (Цт) – високопористий каркасний алюмосилікат, побудований з тривимірних кристалічних структур тетрадрів кремнію  $[SiO_4]^{4-}$  та алюмінію  $[AlO_4]^{5-}$ , з'єднаних у вершинах чотирма атомами кисню. У цій конфігурації тетраедри  $[AlO_4]^{5-}$  створюють на поверхні Цт негативні заряди, які компенсуються міжвузлівними катіонами, зазвичай ІА ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) або ІІА ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) груп, які досить легко можуть обмінюватись з іншими катіонами. Структура Цт пронизана нанорозмірними каналами, через які, завдяки переміщенню води, забезпечуються іонний обмін та оборотна гідратація [12]. Наявність на поверхні Цт та каналів гідроксильних ( $-O-H$ ) груп зумовлює високу гідрофільність цеоліту. Сьогодні науці відомо близько 50-ти різних видів природних цеолітів [13]. Однак найчастіше як адсорбент використовують природний кліноптилоліт (Кт). За співвідношенням Si/Al кліноптилоліт належить до першої групи висококремнієвих цеолітів.

Клиноптилоліт як і всі інші цеоліти є хімічно та термічно стабільним, механічно міцним, пористим і цінним мінералом. Хімічна формула Кт є наступною  $(K_2, Na_2, Ca)_3 Al_6 Si_{30} O_{72} \cdot 21 H_2O$  [14]. Варто зауважити, що Кт містить різні домішки – значні кількості кварцу, менші кількості кальциту, біотиту, мусковіту, хлориту, монтморилоніту (до ~30–35 %), незначні кількості  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  та ін. (до ~1,5 %) [14]. Мікропористість і велика площа поверхні Кт роблять його широко використовуваним іонообмінником, адсорбентом і мембраною для розділення [15]. Природний Кт у силу його властивостей використовують, головню, як адсорбент різних катіонів, серед яких  $V^{III}$  та  $Cr^{III}$ .

Відомо, що хром налічує багато різновидів, основні з яких  $Cr(0)$ ,  $Cr(III)$  і  $Cr(VI)$ , які можуть знаходитись у об'єктах довкілля [16]. З цих станів  $Cr(0)$  є найбільш стабільним станом, за яким слідує  $Cr(VI)$ , який здебільшого має вигляд хромату ( $CrO_4^{2-}$ ), дихромату ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) і триоксиду хрому ( $CrO_3$ ).  $CrO_3$  є найбільш токсичним станом, який має високий окиснювальний потенціал, а також високу розчинність і високу рухливість через клітинні мембрани живих організмів [17]. Про поширеність хрому в природі, джерела забруднень та вплив хрому на здоров'я людини існує дуже багато досліджень [15–19]. Незважаючи на високу токсичність хрому, він є мікроелементом у стані  $Cr(III)$ , денна норма якого для людини становить ~50–200  $мкг \cdot день^{-1}$  [20]. Наявність хрому в живому організмі забезпечує нормальне функціонування життєво важливих органів, зокрема підшлункової залози. В природних незабруднених умовах існує рівновага між різновидами сполук хрому. Однак значні об'єми стічних вод великої кількості підприємств, які у своїх технологічних процесах використовують сполуки хрому [15–17], порушують природний баланс хрому. Концентрація хрому у промислових стічних водах може коливатися в широких межах від 0,11 до 5 721  $мг/л$  [19], тоді як у об'єктах довкілля вміст хрому залежить від різних факторів [18], у зв'язку з чим виникає нагальна потреба розвитку та вдосконалення існуючих та створення відповідних нових методів та адсорбентів для очищення вод від сполук хрому.

Через малу спорідненість до аніонів немодифікованому Кт не приділялося великої уваги через негативний заряд поверхні. Однак такі клиноптилоліти адсорбують катіони  $Cr(III)$  із вод різної природи [12, 14]. З'ясовано, що адсорбційна ємність Кт, як і інших цеолітів стосовно  $Cr(III)$ , є незначною, а саме ~2,5  $мг/г$  [12]. Адсорбційна ємність обробленого  $NaCl$  Кт стосовно  $Cr(III)$  становить 4,5  $мг/г$ , що вдвічі більше адсорбційної ємності необробленого Кт–2,2  $мг/г$  [15]. Адсорбційна ємність природного австралійського цеоліту модифікованого  $Fe(0)$  стосовно  $Cr(III)$  за наявності у розчині катіонів  $Zn$ ,  $Cd$  і  $Cu$  становила 4,1  $мг/г$  [21].

Для покращання адсорбційної здатності Кт до аніона хромату  $CrO_4^{2-}$  його модифікували катіонами металів ( $Na$ ,  $K$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  та ін.) [22, 23]. Однак значних успіхів не було досягнуто. Адсорбцію  $CrO_4^{2-}$  досліджено на сформованій клиноптилолітовій мембрані [24] і з'ясовано, що адсорбційна ємність такого адсорбенту становить 8,73  $мг/г$ . Автори не повідомили, з якого реактиву був приготовлений розчин адсорбату. Незначна адсорбційна ємність засвідчує, що мова може йти про  $CrO_4^{2-}$  або  $Cr_2O_7^{2-}$ . Натомість адсорбційна ємність нанокмозита синтетичний цеоліт/поліанілін стосовно  $CrO_4^{2-}$  є дещо вищою (~25  $мг/г$ ) [25]. Сорбція аніонних чи катіонних поверхнево-активних речовини, як-от гексадецилтриметил амонію [26], гексадецилтриметиламоній броміду [27] на зовнішній поверхні клиноптилоліту може дещо сприяти адсорбції хромат іонів  $CrO_4^{2-}$ , однак адсорбційна ємність є незначною ~2,5  $мг/г$ .

Два види природного Цт корейський клиноптилоліт і японський хабазит, модифіковані гексадецилтриметиламоній бромідом, досліджено для адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  [28]. Адсорбційна ємність зразка корейського Кт стосовно  $\text{CrO}_4^{2-}$ , як показано, становить за рН 3 і 5–3,55 і 3,15 мг/г, відповідно. А адсорбційна ємність хабазиту за цих самих значень рН становить 8,83 і 6,82 мг/г, відповідно. Адсорбційна ємність модифікованого 5 % гексадецилтриметиламоній хлоридом синтетичного наноцеоліту А стосовно  $\text{CrO}_4^{2-}$ , становить 14,16 мг/г [29], що, очевидно, досягається більшою питомою поверхнею адсорбенту. Малі значення адсорбційної ємності стосовно  $\text{CrO}_4^{2-}$  властиві і для іншого синтетичного цеоліту NaY, модифікованого гексадецилтриметил амонієм [30]. Адсорбційна ємність природних цеолітових матеріалів (суміш клиноптилоліту і морденіту), модифікованих полігексаметиленгуанідином із водних розчинів  $\text{CrO}_4^{2-}$ , становить до ~2,9 мг/г [31]. За зменшення розміру частинок Кт, модифікованого гексадецилтриметил амонієм, від 3,6–4,8; 1,4–2,4 та <0,4 мм, адсорбційна ємність адсорбенту стосовно  $\text{CrO}_4^{2-}$  збільшилась у рази, однак є сумірною із результатами, наведеними вище [32]. Значно кращі результати з адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (до 30 мг/г) досягнуто клиноптилолітом, модифікованим магнетит-поліпіролом [33], чи модифікованого поліаніліном (~50 мг/г) [34].

Аналіз досягнень з адсорбції ВМ та Cr(VI) зроблено в праці [35]. В основі переважної більшості адсорбційних досліджень можливості видалення хрому лежить процес відновлення Cr(VI) до Cr(III) як ефективна стратегія очищення забруднених хромом вод.

Застосування функціональних матеріалів, як адсорбентів забруднювачів вод різного походження, зумовлює потребу в економічно ефективних адсорбентах. Цьому можуть сприяти використання таких матеріалів, як цеоліт (клиноптилоліт) та поліанілін. Доступність значних кількостей Кт, який можна хімічно модифікувати ПАн та використовувати як недорогий адсорбент оксіаніонів Cr(VI) та катіонів Cr(III) для очищення води, підвищить їхню комерційну цінність і допоможе користувачам мінімізувати витрати на очищення вод різного походження, водночас забезпечуючи ще один варіант цінного адсорбенту.

У працях [34, 36] досліджено адсорбційні можливості стосовно  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  зразків ПАн та композита Цт/ПАн, синтезованих у водних розчинах 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Адсорбенти використовували без підкислення розчинів адсорбату. З цього огляду цікавим є дослідження адсорбційних властивостей стосовно Cr(VI) зразків ПАн та Цт/ПАн, синтезованих у водних розчинах 1,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Одностадійний процес осадження ПАн на частинки дисперсного Цт *in situ* є важливою стратегією одержання економічних і ефективних сорбентів Cr(VI). Оскільки очищення як ґрунтових, так і стічних вод краще проводити не в кислотних розчинах забруднювача, тому виключається стадія нейтралізації таких вод, що знову дає певний економічний ефект.

## 2. Матеріали та методики проведення експерименту

### 2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу ми використовували: анілін (Ан), заздалегідь перегнаний під вакуумом; амоній пероксодисульфат (АПС) (Aldrich); водний 1,0 М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приготовлений із фіксаналів. Робочі розчини в перерахунку на Cr(VI) готували з  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [34, 36]. Для синтезу композита використовували різновид цеоліту

клиноптилоліт (Сокирянське родовище, Закарпатська обл.) полідисперсний порошок з розміром частинок до 20 мкм, який заздалегідь прожарювали при 300 °С упродовж 3 год і зберігали в ексікаторі.

## 2.2. Методика синтезу ПАН та Цт/ПАН

Методику синтезу та підготовки зразків ПАН та Цт/ПАН до досліджень детально описано в праці [37]. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН були допованими  $H_2SO_4$  в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

## 2.3. Методика адсорбційних та кінетичних досліджень

Адсорбцію Cr(VI) досліджували за методикою [36]: 0,1 г адсорбенту ПАН чи Цт/ПАН вносили у скляну віалу об'ємом 15 мл, заливали 10 мл розчину Cr(VI) концентрацій (100, 200, 300, 400 або 500 мг/л), фіксували час і через певні проміжки часу відбирали проби для фотометрування. Температура досліду становила  $20 \pm 1$  °С. Кількість адсорбованого Cr(VI) визначали за градуальною кривою [36].

Відсоток видалення ( $B$  %) Cr(VI) з розчинів розраховували за рівнянням:

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

а адсорбцію Cr(VI) – за рівнянням:

$$g_{e(t)} = (C_0 - C_e) V / m, \quad (2)$$

де  $g_{e(t)}$  – кількість Cr(VI) адсорбованого за час  $t$ , мг/г;  $C_0$  – початкова концентрація Cr(VI), мг/л;  $C_e$  – рівноважна концентрація Cr(VI), мг/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – маса адсорбента, г.

Кінетику сорбції Cr(VI) аналізували за допомогою кінетичного рівняння реакції псевдо-другого порядку (3) та рівняння внутрішньочастинкової дифузії (4) [37]:

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

$$g_t = k_i \cdot t^{1/2} + C, \quad (4)$$

де  $t$  – час сорбції, хв;  $g_t$  і  $g_e$  – кількість сорбованого Cr(VI) впродовж певного часу ( $t$ ) та рівноважне значення, мг/г, відповідно;  $k_2$  – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку,  $г/мг \times хв^{-1}$ ;  $k_i$  – константа швидкості моделі внутрішньочастинкової дифузії;  $C$  – товщина граничного шару, мг/г.

Для визначення природи перебігу адсорбційного процесу застосовано лінеаризовані форми рівнянь ізотерм Ленгмюра (5) та Фрейндліха (6) [37]:

$$\frac{C_e}{g_e} = \frac{1}{g_m b} + \frac{1}{b} C_e, \quad (5)$$

$$\log g_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (6)$$

де  $C_e$  – рівноважна концентрація Cr(VI) в розчині, мг/л;  $g_e$  – кількість сорбенту, адсорбованого на одиницю маси, мг/г;  $g_m$  і  $b$  – константи Ленгмюра, пов'язані з адсорбційною здатністю та швидкістю адсорбції, мг/г та л/мг, відповідно;  $K_F$  і  $n$  – емпіричні константи Фрейндліха. Константа  $K_F$  приблизно відповідає адсорбційній ємності за умови рівності 1 концентрації іонів металу, мг/г  $(л/мг)^{1/n}$ , а  $n$  – коефіцієнт неоднорідності адсорбційних центрів, що є відхиленням від лінійності адсорбції, безрозмірна величина.

## 2.4. Методи досліджень

Адсорбцію Cr(VI) досліджували за допомогою електронної спектроскопії (Cadaс 100) за методикою [34]. Морфологію частинок та розподіл елементів адсорбенту та адсорбату ідентифікували за допомогою СЕМ–ЕДС аналізу (TESCAN VEGA3 з BSE та SE детекторами). X-променево-флуоресцентний аналіз сухих зразків після адсорбції проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Час експозиції становив 50 с [34].

## 3. Результати досліджень та їх обговорення

### 3.1. Видалення та адсорбція Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН

На рис. 1 зображені кінетичні криві видалення та адсорбції Cr(VI) упродовж 24 год перебігу дослідження. Як бачимо з рис. 1, *a* і *в*, за час 20 хв із розчину з концентраціями 100 та 200 мг/л видалено до 95 % адсорбату. Зі збільшенням концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах (300–500 мг/л) відсоток видалення за час 20 хв дещо зменшується і за концентрації Cr(VI) у розчині 500 мг/л становить ~78 % (рис. 1, *з*). Час виходу кривої на “плато” збільшується зі збільшенням концентрації забруднювача у вихідних розчинах. За концентрації Cr(VI) у вихідному розчині 100 мг/л зразок Цт/ПАН поглинає ~93 % оксіаніона за ~20 хв. Збільшення концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах приводить до зменшення відсотка видалення оксіаніонів композитом за час 20 хв, що за величиною є меншою від значення, властивого для зразка ПАН (рис. 1, *в*, *д*, *е*, *з*). Збільшення концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах значно збільшує час його видалення з розчинів зразком Цт/ПАН. Адсорбція Cr(VI) зразком ПАН, подібно як і видалення, досягає за 20 хв перебігу різних значень, які залежать від вихідних концентрацій оксіаніонів. Збільшення початкових концентрацій Cr(VI) приводить до збільшення значення адсорбційної ємності зразка ПАН (рис. 1 *б*, *г*, *е*, *ж*, *и*). Значення величин адсорбції Cr(VI) зразком Цт/ПАН за 20 хв перебігу також залежать від вихідних концентрацій оксіаніонів, збільшення яких приводить до збільшення значення адсорбційної ємності зразка Цт/ПАН (рис. 1, *б*, *г*, *е*, *ж*, *и*).

Як бачимо з рис. 1, збільшення концентрації Cr(VI) приводить до зміни стадійності процесу видалення та адсорбції [34]. Загалом процес адсорбції Cr(VI) за концентрацій 400 та 500 мг/л триває довше, ніж 24 год.

Швидкий перебіг адсорбції Cr(VI) на початкових стадіях зразками ПАН та Цт/ПАН без підкислення розчинів адсорбату, яке зазвичай використовують для адсорбції [38], може засвідчувати, що вмісту H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у складі макромолекул ПАН є достатньо для досягнення високих значень видалення та адсорбції оксіаніонів Cr(VI). Також на цій першій стадії превалює швидка фізична адсорбція. Уповільнення процесу після першої стадії, зумовленої, очевидно, хаотичним заповненням адсорбційних центрів, головню, на поверхні адсорбентів, відповідає упорядкуванню адсорбційного моношару, дифузії та адсорбцією Cr(VI) у міжагрегатних пустотах, проникненням у внутрішньомолекулярні структури ПАН, а також перебігом хемосорбції.

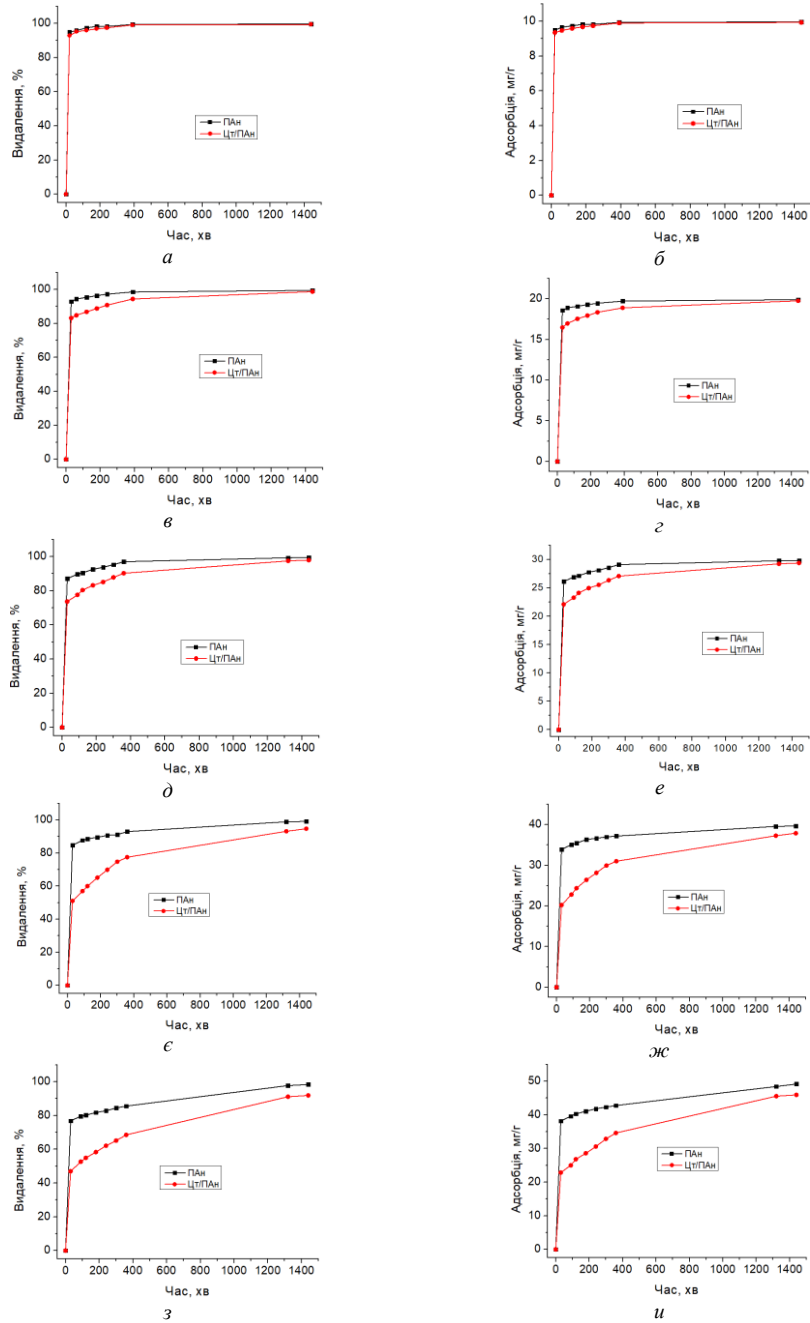


Рис. 1. Кінетичні криві видалення (а, в, д, е, ж, з) та адсорбції (б, г, е, ж, и) із розчинів зразками PAn та Цт/PAn. Концентрація Cr(VI), мг/л: а, б, – 100; в, г – 200; д, е – 300; е, ж – 400; з, и – 500

Fig. 1. Kinetic curves of removal (a, c, e, g, i) and adsorption (b, d, f, h, j) of Cr(VI) from solutions by samples PAn and Zt/PAn. Cr(VI) concentration, mg/L: a, b, – 100; c, d – 200; e, f – 300; g, h – 400; i, j – 500

### 3.2. Кінетика адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН

Кінетику адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН досліджували за різних концентрацій оксіаніонів у вихідних модельних розчинах за 1 440 хв перебігу процесу. Кінетичні параметри, а саме константу швидкості другого порядку ( $k_2$ ), експериментальну рівноважну здатність видалення ( $q_{e, \text{експ}}$ ), розраховану рівноважну здатність видалення ( $q_{e, \text{розра}}$ ) та коефіцієнти кореляції ( $R^2$ ) наведено в табл. 1. Значення  $q_{e, \text{розра}}$  з використанням моделі псевдо-другого порядку розташовані в гарній відповідності з експериментальними значеннями  $q_{e, \text{експ}}$ . Значення  $R^2$  коливаються від 0,9940 до 1,0000, що свідчить про те, що процес добре відповідає моделі псевдо-другого порядку (рис. 2). Параметри, розраховані за рівняннями 3 і 4, наведено в табл. 1.

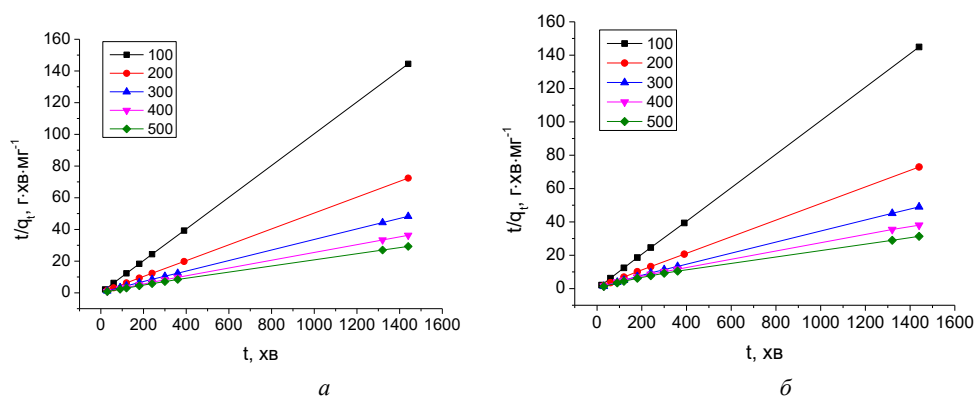


Рис. 2. Криві сорбції Cr(VI) зразками: ПАН – а; Цт/ПАН – б з розчинів Cr(VI) різних концентрацій (мг/л вказано у вставці) відповідно до кінетичної моделі псевдо-другого порядку  
Fig. 2. Cr(VI) sorption curves by samples: PAN – a; Zt/PAN – b from solutions of different concentrations (mg/L are indicated in the inset) according to the pseudo-second-order kinetic model

Як бачимо з рис. 2, кінетичні залежності сорбції, побудовані за рівнянням (3), є строго лінійними і характеризуються високими значеннями  $R^2$  (див. табл. 1).

Хороша узгодженість між  $q_{e, \text{розра}}$  і  $q_{e, \text{експ}}$  разом із великими значеннями  $R^2$  свідчить про те, що процес адсорбції містить хімічну сорбцію, яка відбувається через електростатичну взаємодію або сили валентності через обмін, або обмін електронами між Cr(VI) і ПАН як і ковалентні сили [39]. Значення константи  $C$  (див. табл. 1), яка відповідає товщині граничного шару, за високих концентрацій Cr(VI) є меншим за відповідні величини для менших концентрацій полютанта.



Таблиця 1

Параметри сорбції Cr(VI), розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичної моделі псевдо-другого порядку та внутрішньочастинкової дифузії

Table 1

Cr(VI) sorption parameters calculated by the linearized equation of the pseudo-second-order kinetic model and intraparticle diffusion

C <sub>0</sub> , мг/л	Зразок	Псевдо-другий порядок				Внутрішньочастинкова дифузія		
		k <sub>2</sub> , мг/г*хв	R <sup>2</sup>	Сорбція, мг/г		k <sub>i</sub> , мг/г*хв <sup>1/2</sup>	C, мг/г	R <sup>2</sup>
				q <sub>e</sub> , розр	q <sub>e</sub> , експ			
100	ПАН	0,0425	1,0000	9,98	9,97	0,012	9,59	0,6348
	Цт/ПАН	0,0312	0,9999	9,96	9,94	0,012	9,53	0,7788
200	ПАН	0,0108	0,9999	19,94	19,89	0,038	8,7	0,7408
	Цт/ПАН	0,0031	0,9998	19,93	9,74	0,096	16,4	0,8945
300	ПАН	0,0027	0,9999	30,05	9,81	0,115	25,9	0,7581
	Цт/ПАН	0,0011	0,9996	29,90	9,38	0,211	21,9	0,9116
400	ПАН	0,0012	0,9997	40,11	9,66	0,171	33,4	0,9887
	Цт/ПАН	0,0003	0,9978	39,56	7,88	0,525	18,8	0,9474
500	ПАН	0,0005	0,9989	50,17	9,19	0,338	36,4	0,9985
	Цт/ПАН	0,0002	0,9940	48,85	5,95	0,700	20,0	0,9956

### 3.3. Ізотерми адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха

Для визначення механізму процесу адсорбції Cr(VI) використовували дві найпоширеніші моделі ізотерм, а саме рівняння Ленгмюра та рівняння Фрейндліха (див. рівн. 4, 5). Розраховані за цими моделями параметри адсорбції подано у табл. 2.

Таблиця 2

Параметри моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха

Table 2

Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Зразок	Ленгмюр				Фрейндліх		
	q <sub>e</sub> , мг/г	b, л/мг	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub> , л/мг	K, (мг/г)	n	R <sup>2</sup>
ПАН	60,97	0,521	0,9916	0,0038	19,18	1,95	0,9577
Цт/ПАН	49,02	0,259	0,9897	0,0076	13,04	2,77	0,9560

Лінеаризовані залежності ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха процесу адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН зображено на рис. 3.

Аналіз результатів табл. 2 свідчить про те, що адсорбцію Cr(VI) добре описано рівнянням ізотерми Ленгмюра, що підтверджують вищі значення R<sup>2</sup>. Значення адсорбційної ємності (q<sub>e</sub>), отримані за рівнянням Ленгмюра, є близькими до значень, отриманих експериментально (табл. 1) та за рівнянням (3).

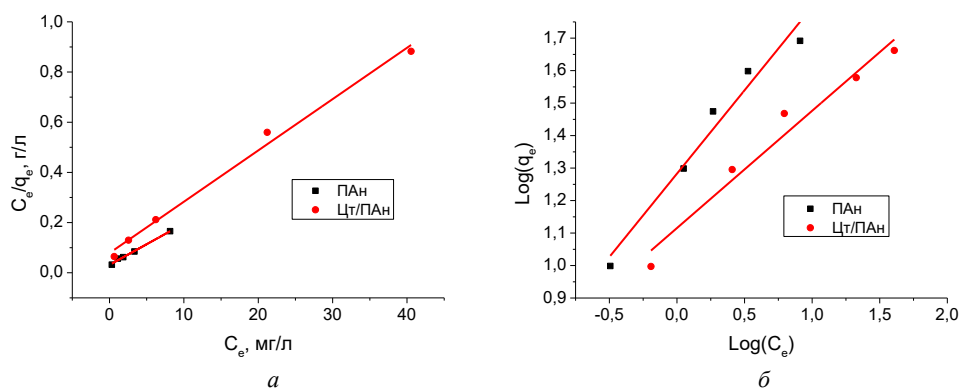


Рис. 3. Ізотерми адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН:  
*a* – Ленгмюра; *б* – Фрейндліха

Fig. 3. Cr(VI) adsorption isotherms by PAn and Zt/PAn samples:  
*a* – Langmuir; *b* – Freundlich

Адсорбційна модель Ленгмюра є хемосорбцією на безлічі дефектів, які визначені як локалізовані, енергетично рівноцінними центрами адсорбції, які незалежні від ступеня покриття поверхні. Між адсорбованими молекулами та іншими молекулами, наявними на поверхні, взаємодії немає. Ізотерма Ленгмюра передбачає моношарове покриття адсорбатом поверхні адсорбенту. Ізотерма Фрейндліха є характеристикою енергетично неоднорідної поверхні і передбачає експоненціальний розподіл активних центрів та їх енергії. Ця ізотерма також не передбачає будь-якого насичення поверхні адсорбенту, тобто адсорбуюча поверхня є “нескінченною” поверхнею для покриття адсорбатом (багатшаровою адсорбцією), що свідчить про фізичну адсорбцію на поверхні [37]. Отже, процес адсорбції Cr(VI) на поверхні ПАН та Цт/ПАН загалом є хемосорбцією.

### 3.4. СЕМ–ЕДХС аналіз зразків до та після адсорбції Cr(VI)

На рис. 4 показано СЕМ-зображення зразків Цт, ПАН та Цт/ПАН. Як бачимо з рис. 4, *a*, на СЕМ-зображенні поверхні цеоліта простежуються частково проявлені кристалічні ламінарні форми та конгломерати компактних кристалів, які відрізняються від кристалів, типових для Кт, і відповідають, головню, кварцу [40]. Крім того, простежується наявність великої різноманітності розмірів кристалів і частинок Кт [27]. Для зразка ПАН властива наявність загрегованих наночастинок як сферичної, так циліндричної форми (рис. 4, *б*).

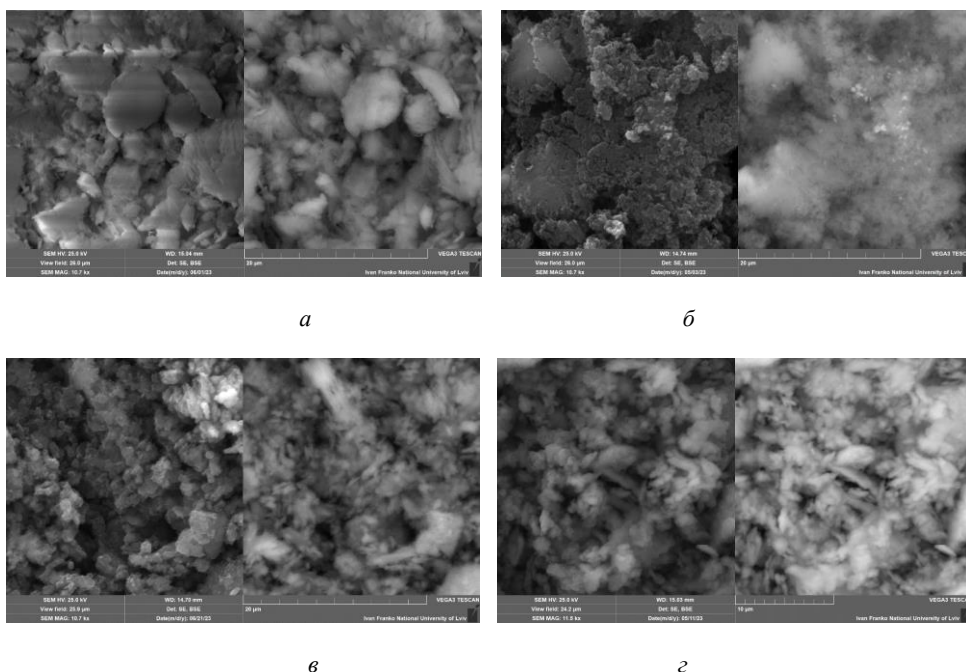


Рис. 4. SEM-зображення зразків: *a* – Цт; *б* – ПАН; *в* – Цт/ПАН; *г* – Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрації 300 мг/л.

Ліворуч зображення SE, а праворуч – BSE. Збільшення 10 700 разів  
Fig. 4. SEM-images of samples: *a* – Zt; *b* – PAn; *c* – Zt/PAn; *d* – Zt/PAn after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/L.  
The left image is SE, and the right – BSE. Magnification 10 700 times

SEM-зображення зразка Цт/ПАН (рис. 4, *в*) є відмінним від зображень зразків Цт і ПАН. Зразок Цт/ПАН містить частинки мінералу, відмінні за формою та розмірами від частинок Цт та ПАН (рис. 4, *a*, *б*), що зумовлено процесом синтезу у 1,0 М  $H_2SO_4$ . Варто зазначити, що SEM-зображення отриманих нами зразків ПАН та Цт/ПАН подібні до описаних у працях [40, 41]. SEM-зображення зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л (рис. 4, *г*) є практично подібним до SEM-зображення зразка до адсорбції (рис. 4, *в*).

На рис. 5 показано, як приклад, SEM-зображення, загальну електронну карту, ЕДХ спектр та електронні карти хімічних елементів зразка ПАН до адсорбції Cr(VI). Як бачимо з рис. 5, зразок ПАН містить усі елементи, з яких він утворений у процесі синтезу (окрім водню). Вміст сульфуру (S) та кисню (O) засвідчують про допований стан ПАН у процесі синтезу. Вміст S є більшим, ніж у зразку ПАН, синтезованому у 0,5 М  $H_2SO_4$  [40].

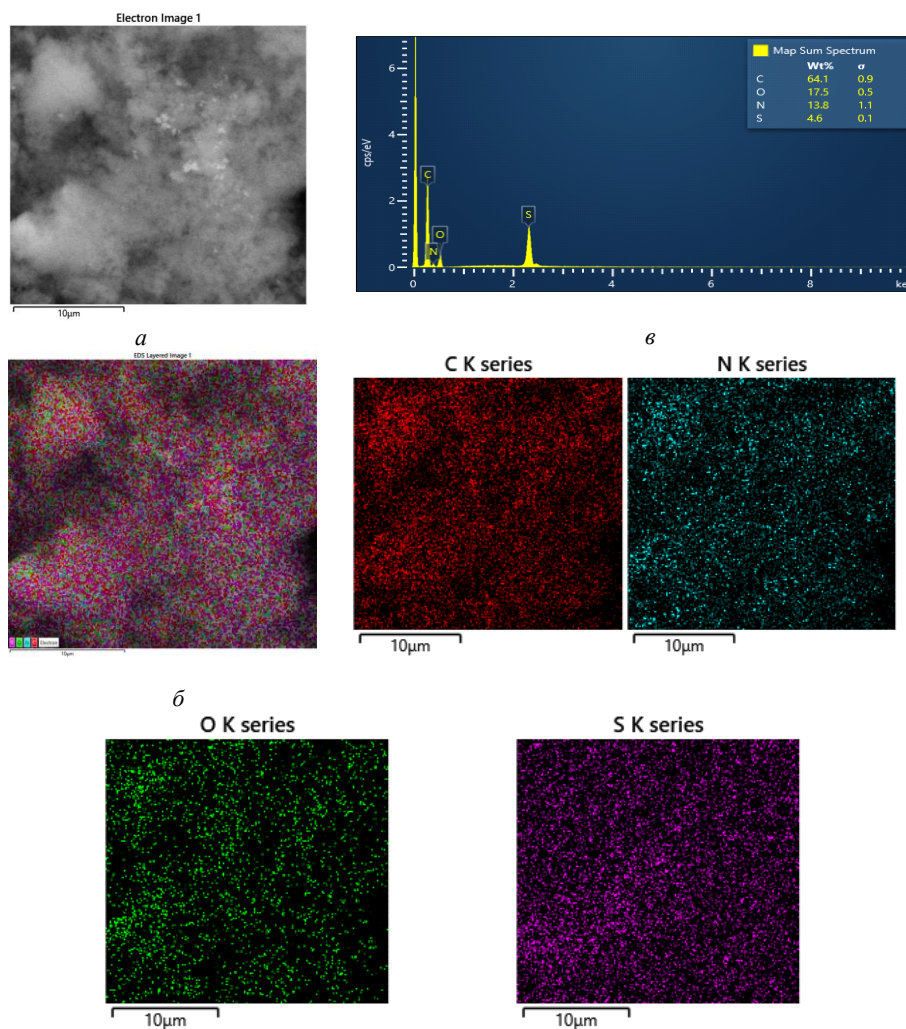


Рис. 5. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДХ спектр (в) і карти елементів (г) зразка ПАн до адсорбції  
Fig. 5. SEM-image (a), general elemental map (b), EDX spectrum (c) and elemental maps (d) of the PAN sample before adsorption

На рис. 6 показано, як приклад, СЕМ-зображення, загальну електронну карту, ЕДХ спектр та електронні карти хімічних елементів зразка ПАн після адсорбції Cr(VI) із розчину з концентрацією 300 мг/л. Як бачимо, на поверхні зразка ПАн наявний адсорбований хром (Cr). Вміст Cr є більшим, принаймні у п'ять разів, ніж у зразку ПАн, синтезованому у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [40].

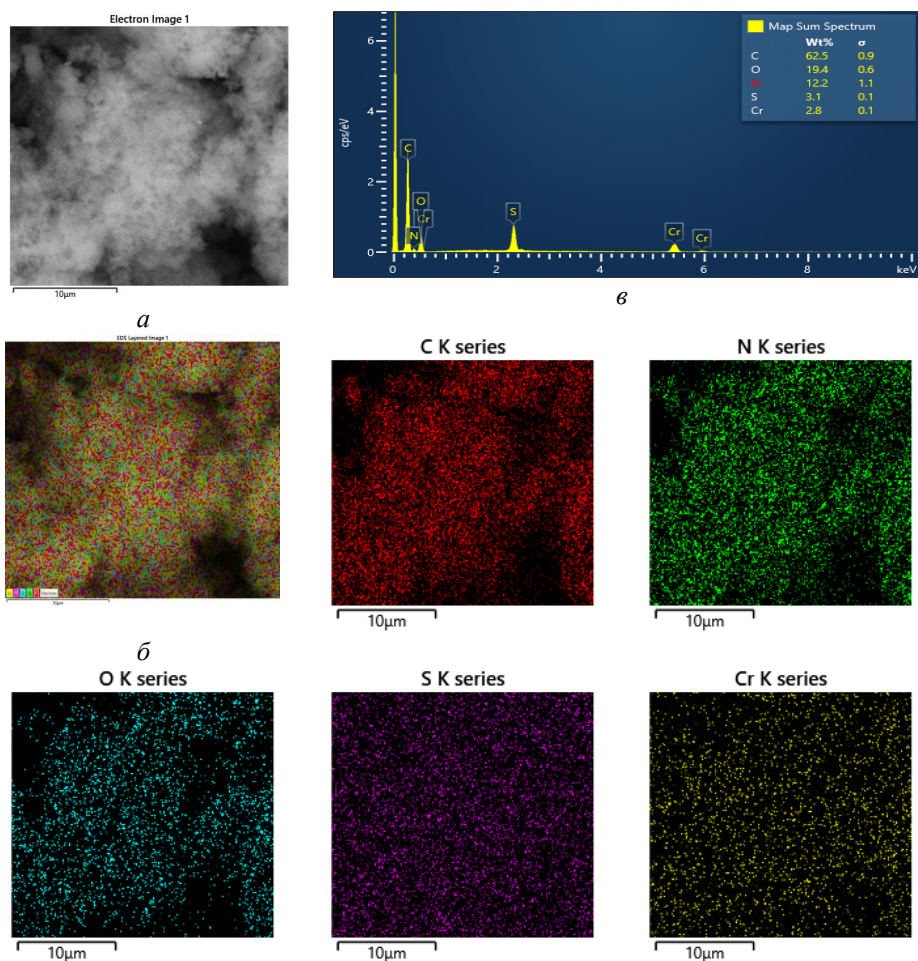


Рис. 6. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДХ спектр (в) і карти елементів (г) зразка ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л  
Fig. 6. SEM-image (a), general elemental map (b), EDX spectrum (c) and elemental maps (d) of a PAN sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/L

На рис. 7 зображено результати СЕМ–ЕДХС дослідження зразка Цт/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) з водного розчину концентрації 300 мг/л. Як бачимо з рис. 6, крім основних елементів складових зразка Цт/ПАН, наявний Cr, який за умов проведення експерименту був повністю, як і у випадку концентрацій 100 та 200 мг/л, адсорбований зразком Цт/ПАН [40]. Із вкладки рис. 6, в бачимо, що вміст елементів відповідає Цт, ПАН, а також свідчить про наявність адсорбованого Cr в кількості 3,1 %, що у п'ять разів більше, ніж у зразку, синтезованому в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,64 %) [40].

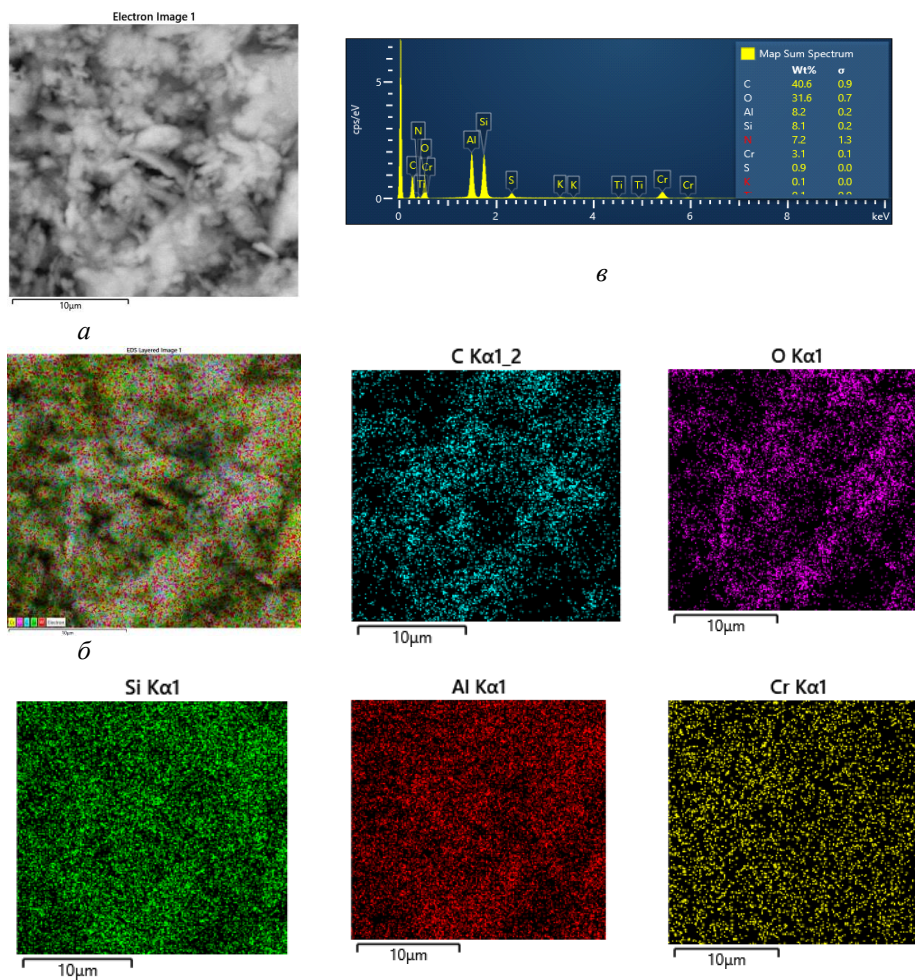


Рис. 7. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДХ спектр (в) і карти елементів (г) зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л  
Fig. 7. SEM-image (a), general elemental map (b), EDX spectrum and (c) elemental maps of elements (d) of a sample of Zt/PAn after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/L

Із індивідуальних елементних карт бачимо, що густина елемента Cr на одиницю площі поверхні зображення є дуже високою (рис. 6, г) стосовно інших елементів, а також стосовно аналогічної карти зразка ПАН (див. рис. 5, г).

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

Наявність хрому в адсорбенті після видалення Cr(VI) із розчинів різної концентрації також визначали за допомогою X-променево-флуоресцентного аналізу [40]. На рис. 8 зображено гістограми вмісту хрому у зразках ПАН та Цт/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) із розчинів різних концентрацій.

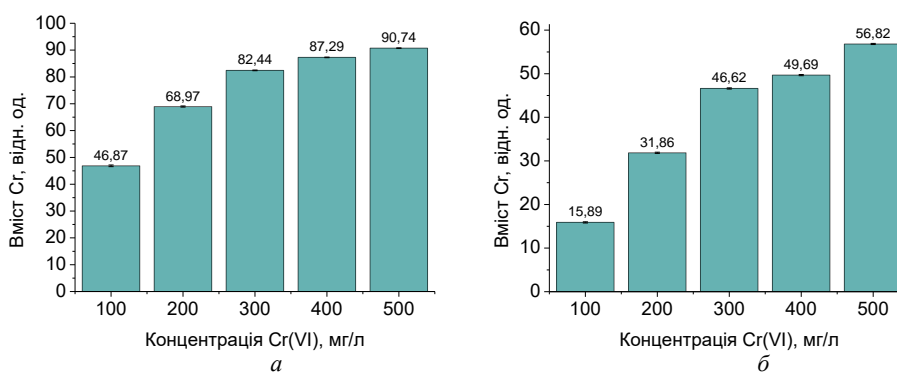


Рис. 8. Вміст хрому після адсорбції в сухих зразках ПАН (а) та Цт/ПАН (б)  
Fig. 8. Chromium content after adsorption in dry PAN (a) and Zt/PAN (b) samples

Зразки сухого адсорбента Цт/ПАН містять Cr у вигляді Cr(III), який є хелатованим макромолекулами ПАН, нанесеного на поверхню частинок Цт. Про відсутність на поверхні адсорбента фізично адсорбованих оксіаніонів Cr(VI) засвідчує аналіз промивних вод, у яких не виявлено іонів хрому. Ці результати додатково підтверджують хімічну адсорбцію відновленого поліаніліном Cr(III) на адсорбенті макромолекулами поліаніліну.

### 4. Висновки

Дослідження ефективності видалення та адсорбції Cr(VI) зразками ПАН і Цт/ПАН у широких концентраційних межах вихідних розчинів 100–500 мг/л показало, що відсоток видалення та адсорбції Cr(VI) іонів зростає зі зменшення концентрації розчинів.

Показано, що процес видалення та адсорбції Cr(VI) є двостадійним процесом. Збільшення вихідної концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до деякого зменшення відсотків поглинання та значень величин адсорбції на першій стадії процесу як зразком ПАН, так і зразком Цт/ПАН. Перебіг другої стадії адсорбції, яка, очевидно, протікає як хемосорбція, що лімітується дифузією частинок Cr(VI), є тривалішою і також залежить від початкових концентрацій розчинів. У другій стадії досягається практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів.

Дослідження кінетики процесу адсорбції оксіаніонів Cr(VI) показало, що кінетику адсорбції добре описано кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку. Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що адсорбцію Cr(VI) добре описано рівнянням ізотерми Ленгмюра, що підтверджують вищі значення  $R^2$ . Значення адсорбційних ємностей зразків, розрахованих за рівнянням ізотерми Ленгмюра, є близьким до значень, отриманих експериментально.

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 контролюючою швидкістю стадією є як процеси дифузії з розчину до поверхні частинок адсорбента, так і дифузія в плівку (шар) ПАН на частинках цеоліту. Адсорбований Cr(VI) відновлюється емеральдиною сіллю ПАН до Cr(III), який міцно зв'язаний макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище. Причому ПАН окиснюється до перніграніліну.

### 5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1290588).

1. *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>
2. *Saraswat A., Kumar S.* A topical study of electrochemical response of functionalized conducting polyaniline: An overview // *Eur. Polym. J.* 2023. Vol. 182. P. 111714. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111714>
3. *Giri H., Dowell T. J., Almtiri M., Scott C. N.* Polyaniline derivatives and their applications / *Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline* // Ed. Năstase F. 2023. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.1001940>
4. *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>
5. *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(7). P. 6158–6174. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>
6. *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(3). P. 875–882. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>
7. *Ding J., Pu L., Wang Y.* et al. Adsorption and reduction of Cr(VI) together with Cr(III) sequestration by polyaniline confined in pores of polystyrene beads // *Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 52, Iss. 21. P. 12602–12611. DOI: [10.1021/acs.est.8b02566](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02566)
8. *Ighalo J. O., Omoarukhe F. O., Ojukwua V. E.* et al. Cost of adsorbent preparation and usage in wastewater treatment: A review // *Clean. Chem. Eng.* 2022. Vol. 3. 100042. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100042>
9. *Qiu B., Xu C., Sun D.* et al. Polyaniline Coating with Various Substrates for Hexavalent Chromium Removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>



10. *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. Sci.* 2018. Vol. 53. P. 92–131 (in Ukrainian).
11. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphology // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 59. Pt. 2. P. 512–523 (in Ukrainian).
12. *Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M.* et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent // *Process Saf. Environ. Protect.* 2017. Vol. 105. P. 194–200.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>
13. *McCusker L. B., Baerlocher C.* Zeolite structures / In: Čejka J., Van Bekkum H. (Eds.). *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects* // Elsevier, The Netherlands. 2005. P. 41–64.
14. *Wang S., Peng Y.* Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 156, Iss. 1. P. 11–24.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
15. *Kurniawan T. A., Othman M. H. D., Adam M. R.* et al. Chromium Removal from Aqueous Solution Using Natural Clinoptilolite // *Water.* 2023. Vol. 15. P. 1667.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/w15091667>
16. *Bhalerao S. A., Sharma A. S.* Chromium: As an environmental pollutant // *Inter. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2015. Vol. 4, Is. 4. P. 732–746.
17. *Pratish A., Kumar A., Hu Z.* Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review // *Inter. Microbiol.* 2018. Vol. 21, Iss. 3. P. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10123-018-0012-3>
18. *Shanker A. K., Venkateswarlu B.* Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action // *Encyclopedia of Environmental Health.* 2011. P. 650–659.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00390-1>
19. *Prasad S., Yadav K. K., Kumar S.* et al. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches // *J. Environ. Manag.* 2021. Vol. 285. P. 112174.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
20. *Herrero-Latorre C., Barciela-García J., García-Martín S., Peña-Crecente R. M.* Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1002. P. 1–17.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.042>
21. *Nguyen T. C., Loganathan P., Nguyen T. V.* et al. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 270. P. 393–404.  
DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047>
22. *Faghihian H., Bowman R. S.* Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations // *Water Res.* 2005. Vol. 39, Iss. 6. P. 1100–1104.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.010>
23. *Bolortamir T., Egashira R.* Removal of Hexavalent Chromium from Model Tannery Wastewater by Adsorption Using Mongolian Natural Zeolite // *J. Chem. Eng. Japan.* 2008. Vol. 41, Iss. 10. P. 1003–1009. DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.08we069>

24. 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>
25. 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>
26. Haggerty G. M., Bowman R. S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite // *Environ. Sci. Technol.* 1994. Vol. 28, Iss. 3. P. 452–458. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00052a017>
27. Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P. E. et al. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2008. Vol. 330, Iss. 1. P. 35–41.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025>
28. Zeng Y., Woo H., Lee G., Park J. Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite // *Desalination.* 2010. Vol. 257, Iss. 1–3. P. 102–109.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/es00052a01710.1016/j.desal.2010.02.039>
29. Tashauoei H. R., Movahedian A. H., Kamali M. Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A // *Int. J. Environ. Res.* 2010. Vol. 4, Iss. 3. P. 491–500.
30. Yusof A. M., Malek N. A. N. N. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162, Iss. 2, 3. P. 1019–1024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.134>
31. Misaelides P., Zamboulis D., Sarridis Pr. et al. Chromium(VI) uptake by polyhexamethyleneguanidine-modified natural zeolitic materials // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. Vol. 108, No. 1–3. P. 162–167.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.041>
32. Li Z., Hong H. Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162, Iss. 2–3. P. 1487–1493.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.061>
33. Mthombeni N. H., Mbakop S., Ray S. C. et al. Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: a column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6(4). P.4008–4017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.038>
34. Sydorko M. S., Yatsyshyn M. M., Marchuk I. E. et al. Zeolite/polyaniline composite: synthesis and adsorptive properties regarding Cr(VI) from aqueous solutions // *Polymer J.* 2023. Vol. 45, No. 1. P. 69–78.  
DOI: <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.069>
35. Velarde L., Nabavi M. S., Escalera E. et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review // *Chemosphere.* 2023. Vol. 328. P. 138508.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
36. 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. Vol. 63. P. 314–336. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>

37. *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>
38. *Zhang R., Ma H., Wang B.* Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Polyaniline Doped with Sulfuric Acid // *Indust. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, Iss. 20. P. 9998–10004. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1008794>
39. *Wang F., Yang W., Zheng F., Sun Y.* Removal of Cr (VI) from Simulated and Leachate Wastewaters by Bentonite-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2018. Vol. 15. P. 2162. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph15102162>
40. *Sydorko M., Yatsyshyn M., Zelinskiy A.* et al. Cr(VI) adsorbent based on zeolite and polyaniline // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2023. Vol. LXXIII. P. 114–135. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.114>
41. *Ivan A., Tanczos S., Dorca O.* et al. Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment // *U. P. B. Sci. Bull. Series B.* 2013. Vol. 75, Iss. 3. P. 53–64.

#### COMPARISON OF ADSORPTION PROPERTIES IN RELATION TO Cr(VI) POLYANILINE AND ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITE

**M. Sydorko<sup>1\*</sup>, M. Yatsyshyn<sup>1</sup>, A. Zelinskiy<sup>1</sup>, N. Dumanchuk<sup>2</sup>,  
I. Marchuk<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*

Samples of polyaniline (PAn) and zeolite/polyaniline composite (Zt/PAn) were studied for adsorption of Cr(VI) from model aqueous solutions. Natural clinoptilolite was used as zeolite. Polyaniline and zeolite/polyaniline were synthesized in a 1.0 M aqueous solution of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The mass ratio of the components of the Zt/PAn composite was approximately 1 : 1. Adsorption studies of PAn and Zt/PAn samples in relation to Cr(VI) oxyanions were carried out within the concentration limits, namely 100, 200, 300, 400 and 500 mg/L without acidification of the solutions.

The following were used to study adsorption by PAn and Zt/PAn samples: electron spectroscopy (ES); scanning electron microscopy (SEM); X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS); chemical element mapping (CEM) and X-ray fluorescence analysis (XFP).

The adsorption process is well described by a pseudo-second-order kinetic equation, and the adsorption of Cr(VI) from concentrated solutions without their acidification by PAn samples and the Zt/PAn composite corresponds to the Langmuir adsorption isotherm.

SEM studies of PAn samples and Zt/PAn composite before and after Cr(VI) adsorption revealed that the morphology of the adsorbent particles is different in size and phase, and the surface is rough and inhomogeneous. At the same time, dispersed zeolite particles are coated with polyaniline in the process of synthesizing the composite in situ in aqueous solutions of sulfuric acid. Analysis of the elemental composition of the EDX spectra of the surfaces of the samples before and after adsorption confirmed that they contain the chemical elements from which these samples were formed, as well as adsorbed chromium. The distribution of chromium on the surface of the adsorbents is almost uniform and its amount depends on the concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the reaction solution during the synthesis of PAn and the Zt/PAn composite.

From the point of view of the cost-effectiveness of adsorbents, a composite sample containing a layer of PAn, which is a Cr(VI) adsorbent, is more effective. The PAn content in the composite is approximately 50 %. Under such conditions, the adsorption capacity of the proposed Zt/PAn composite increases significantly.

The use of functional materials as adsorbents for water pollutants of various origins leads to the need for cost-effective adsorbents. This can be facilitated by the use of materials such as zeolite (clinoptilolite) and polyaniline. The availability of significant quantities of zeolite, which can be chemically modified by PAn and used as a low-cost adsorbent of Cr(VI) oxyanions and Cr(III) cations for water treatment, will increase their commercial value and help users minimize waste disposal costs, while providing another valuable adsorbent option.

*Keywords:* zeolite, polyaniline, zeolite/polyaniline, chromium, adsorption.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2023

Прийнята до друку 09.09.2024