

УДК 544.023.2:547.551.1

ВИДАЛЕННЯ Cr(VI) НАНОПЛІВКОЮ ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

Ю. Стеців^{1*}, Н. Пандяк², О. Решетняк¹

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

²Національний лісотехнічний університет України,
вул. Генерала Чупринки, 105, 79057 Львів, Україна

Наноплівки поліаніліну (ПАН), доповані цитратною кислотою на поліетилентерефталатному (ПЕТ) субстраті (ПЕТ/ПАН) та синтезовані *in situ* хімічною окиснювальною полімеризацією, використано для дослідження адсорбції Cr(VI) з водних розчинів різних концентрацій, а саме: 10; 20; 30; 40 та 50 мг/л. Відсоток видалення Cr(VI) плівкою ПАН становив 25 %. Проведено кінетичні дослідження процесу адсорбції Cr(VI) на плівці поліаніліну, використовуючи кінетичні моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків, а також дифузійну модель Вебера-Морріса. Виконано математичний аналіз лінералізованих ізотерм адсорбції Хрому з використанням моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевич та Тьомкіна. З'ясовано, що кінетичний процес адсорбції Cr(VI) відповідає моделі псевдо-другого порядку, а ізотерма Ленгмюра найліпше підходить для опису експериментальних даних. Адсорбційні дослідження виявили, що плівки ПАН на поверхні плівок ПЕТ можна використовувати як недорогий адсорбент для видалення Хрому (VI) з водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, наноплівка, видалення Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.289>

1. Вступ

Cr(VI) є одними із основних промислових відходів, оскільки дихромат та хромат-іони широко використовують у різних галузях промисловості, таких як металеве та антикорозійне покриття, шкіряна промисловість, обробка деревини та текстилю, виробництво пігментів і фарб, хромування та гальванічне покриття, гірничодобувна промисловість тощо [1–3]. У навколишньому середовищі Хром існує у тривалентній (Cr(III)) та шестивалентній (Cr(VI)) формах, шестивалентна форма якого у 500 разів токсичніша за тривалентну [4]. Cr(VI) має мутагенну, канцерогенну та генотоксичну дію на живі організми, зокрема, спричиняє подразнення шкіри, рак дихальних шляхів, ураження нирок, печінки, шлунка тощо [5, 6].

Серед різноманітних методів видалення іонів металів адсорбція є найбільш перспективною завдяки простоті використання, високій ефективності видалення в широкому діапазоні рН і низькій вартості [7]. Сьогодні досліджено широкий спектр адсорбуючих матеріалів (глинисті мінерали, силікагель, оксиди металів тощо)

для видалення іонів Cr(VI) [8]. Тим не менш, деякі з цих матеріалів мають недоліки, такі як висока вартість, низька адсорбційна здатність і недостатня стабільність [9]. Отже, пошук економічних та високоефективних адсорбентів має великий попит у галузі досліджень для створення цих матеріалів для очищення річкових, ґрунтових, особливо стічних вод.

Останнім часом для видалення забруднювальних речовин із водних розчинів використання електропровідних полімерів, серед яких головне місце займає ПАН, привертає все більшу увагу завдяки їхній простоті синтезу, низькій вартості, стабільності та окисно-відновним властивостям [10]. Наявність неподіленої пари електронів на атомі нітрогену у структурі поліаніліну забезпечує можливий координований зв'язок із позитивно зарядженими матеріалами, зокрема такими як іони важких металів. Крім того, здатність електропровідних полімерів до окиснення сприяє видаленню забруднювачів, таких як хром, шляхом відновлення Cr(VI) до менш токсичного Cr(III) [11]. Крім того, для покращення механічних властивостей поліаніліну та отримання ефективного адсорбенту Cr(VI) з однорідною структурою плівки ПАН можна наносити на різноманітні субстрати [13]. Зокрема, як субстрат ми обрали поліетилентерефталат (ПЕТ), який широко використовують у органічних електронних пристроях завдяки його низькій вартості, гнучкості, міцності, легкій вазі, оптичній прозорості, стійкості та хімічній інертності. З точки зору зеленої хімії екологічну, а також економічно доступну цитратну кислоту (ЦК) ми використали як допант ПАН. Крім того, ЦК – це триосновна кислота, одна молекула якої може забезпечити три карбоксильні групи для доування ПАН, а також сприяти утворенню водневих зв'язків між –COOH та –ОН групами допанта та полімерними ланцюгами ПАН, тим самим забезпечуючи збільшення кількості активних центрів для адсорбції Хрому. Багатоосновна цитратна кислота з α -ОН групою в складі молекули є не тільки відмінним зв'язуючим макромолекул поліаніліну між собою, а й з поверхнею поліетилентерефталату.

Мета нашої статті – дослідити адсорбційні властивості плівки ПАН, синтезованої *in situ* на поліетилентерефталатному субстраті, стосовно Cr(VI) та кінетику перебігу адсорбційного процесу за допомогою електронних спектрів.

2. Експериментальна частина

2.1. Реактиви та матеріали

Для синтезу ПАН використовували анілін (Ан) фірми “Aldrich” (99,5 %), який перед дослідженням переганяли у вакуумі, як окисник застосовували амоній пероксодисульфат (АПС) фірми “Aldrich”, як допант – цитратну кислоту (ЦК), (“х. ч.”), як розчинник – дистильовану воду. Субстратом для нанесення плівок ПАН слугували комерційні поліетилентерефталатні (ПЕТ) плівки марки XEROX товщиною ~90 мкм, розміром ~4×5 см. Плівки ПАН на ПЕТ субстратах одержували *in situ* хімічним окисненням 0,05 М Ан 0,08 М АПС у 0,5 М ЦК відповідно до методики, описаної в [13, 14].

2.2. Методи досліджень властивостей плівок

Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні (УФ-В спектри)

УФ-В спектри плівок ПАН, нанесених на ПЕТ, реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100, діапазон довжин хвиль 300–900 нм, роздільна здатність сканування – 10 нм стосовно ПЕТ субстратів.

Метод визначення маси адсорбенту (плівки)

Масу адсорбенту розраховували, беручи до уваги розміри плівки ПАН на ПЕТ субстраті з урахуванням густини ПАН ($\sim 1,23 \text{ г/см}^3$). Товщина плівки ПАН, визначена за оптичним спектром, становила $\sim 145 \pm 10 \text{ нм}$.

Приготування стандартного вихідного розчину Cr(VI)

Для приготування 1000 мг/л розчину Cr(VI) наважку $2,830 \text{ г}$ калій дихромату ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) розчиняли в дистильованій воді, а інші концентрації, а саме $10, 20, 30, 40, 50 \text{ мг/л}$, готували розведенням вихідного розчину.

Методика проведення адсорбційних досліджень

У кварцову кювету товщиною 1 см з 350 мкл розчину Cr(VI) відповідної концентрації поміщали плівку ПЕТ/ПАН розміром $\sim 1 \times 3,8 \text{ см}$, через певні проміжки часу записували оптичні спектри розчину Cr(VI) при 350 нм . Кількість адсорбованих оксіаніонів Cr(VI) визначали за градуовальною кривою [14]. Температура досліду становила $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Адсорбційні дослідження проводили без додаткового підкиснення розчинів сорбтиву.

Відсоток поглинання ($B \%$) Cr(VI) плівками ПЕТ/ПАН з розчину розраховували за рівнянням

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

а адсорбцію (A_t) в певний час – за рівнянням

$$A_t = (C_0 - C_t) V / m, \quad (2)$$

де A_t – кількість Cr(VI), адсорбованого за певний час, мг/г ; C_0 – початкова концентрація Cr(VI), мг/л ; C_t – концентрація Cr(VI) в певний момент часу, мг/л ; V – об'єм розчину, л ; m – маса адсорбенту, використаного в експерименті, г .

Десорбція

Для дослідження можливостей повторного використання плівки ПЕТ/ПАН для адсорбції Cr(VI) проводили десорбцію Хрому з плівки в 1 М розчині NaOH упродовж 30 хв та витримували у розчині $0,5 \text{ М}$ ЦК упродовж 24 год .

3. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 зображено вплив різних початкових концентрацій розчинів Cr(VI) на адсорбційну здатність ПЕТ/ПАН плівок від часу адсорбції. Як бачимо з рис. 1, упродовж перших $20\text{--}30 \text{ хв}$ адсорбція хрому на ПАН плівці зростає, а далі встановлюється адсорбційна рівновага ($\sim 60 \text{ хв}$).

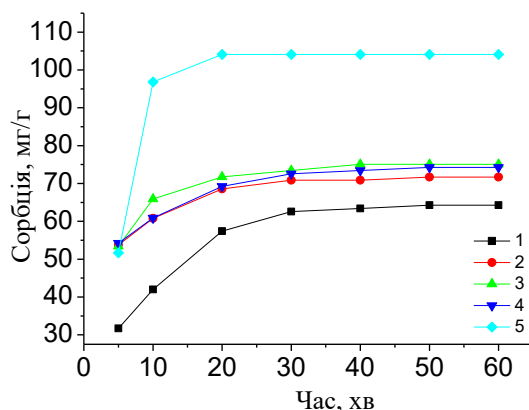


Рис. 1. Кінетика сорбції Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН.
Концентрація Cr(VI), мг/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50
Fig. 1. Kinetics of Cr(VI) sorption by PET/PAn film.
Cr(VI) concentration, mg/l: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Кінетику адсорбції Cr(VI) плівкою ПАН аналізували за допомогою трьох кінетичних моделей: моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків та моделі Вебера-Морріса.

Для адсорбції Cr(VI) із розчину плівкою ПАН застосовано модель внутрішньочастинкової дифузії Вебера-Морріса (рис. 2), лінійне рівняння якої набуло вигляду [15]

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C, \quad (3)$$

де K_{id} – константа швидкості дифузії всередині частинки ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1/2}$);
 C – константа, яка характеризує товщину поверхневого (приграничного) шару.

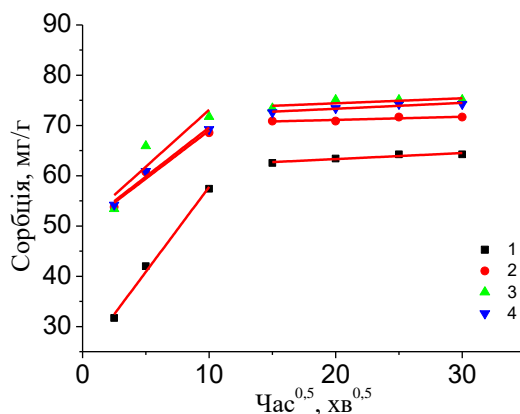


Рис. 2. Кінетика внутрішньочастинкової дифузії під час адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН
Fig. 2. Weber-Morris intraparticle diffusion plots for Cr(VI) adsorption on the PET/PAn film

Як бачимо з рис. 2, характер графічних залежностей q_t від $t^{0.5}$ залежностей є мультилінійним (дві лінійні ділянки), зазначаючи, що адсорбція Cr(VI) є багатостадійним процесом. Перша лінійна ділянка з більшим кутом нахилу графіка (рис. 2) характеризує дифузію іонів адсорбату із розчину до зовнішньої поверхні плівки ПАН та адсорбцію Cr(VI) на вільних ділянках поверхні ПАН (плівкова дифузія) та завдяки градієнту концентрації та доступності адсорбційних центрів на поверхні плівки ПАН є найшвидшою стадією [9].

Таблиця 1

Параметри моделі Вебера-Морріса для адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН

Table 1

Parameters of the Weber-Morris model for Cr(VI) adsorption on the PET/PAn film

C_0 (Cr(VI)), мг/л	Внутрішньочастинкова дифузія					
	перша лінійна ділянка			друга лінійна ділянка		
	k_{id} , мг·г ⁻¹ хв ^{-1/2}	R^2	C	k_{id} , мг·г ⁻¹ хв ^{-1/2}	R^2	C
10	3,378	0,9887	23,99	0,119	0,8364	60,62
20	1,914	0,9494	49,85	0,062	0,7083	69,87
30	2,264	0,7009	50,47	0,167	0,7000	70,75
40	1,955	0,9684	50,06	0,117	0,8364	70,99

Друга прямолінійна ділянка з невеликим кутом нахилу описує дифузію іонів Хрому у внутрішній об'єм агрегатів макромолекул плівки ПАН (дифузія всередині частинок) [16] з подальшим встановленням адсорбційної рівноваги в системі унаслідок зв'язування центрів сорбції та зменшення концентрації Хрому у розчині. Значення k_{id} цієї стадії менше за k_{id} першої стадії (див. табл. 1). Отже, у процесі адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН беруть участь поверхнева (плівкова) адсорбція та внутрішньочастинкова дифузія [17, 18].

На рис. 3 зображено кінетичні криві псевдо-першого та псевдо-другого порядків сорбції Cr(VI) плівкою ПАН на ПЕТ субстраті, відповідно, лінеаризовані форми яких можна зобразити за допомогою рівнянь [16]:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t, \quad (4)$$

$$t/q_t = t/q_{\max} + 1/(k_2 q_{\max}^2), \quad (5)$$

де q_t – концентрація розчиненої речовини, мг/г, сорбованої упродовж часу t , хв; q_{\max} – максимальна сорбція іона металу, мг/г; k_1 і k_2 – константи Лагергрена для швидкостей реакцій псевдо-першого, (хв⁻¹), та псевдо-другого порядків (г/(мг хв)), відповідно.

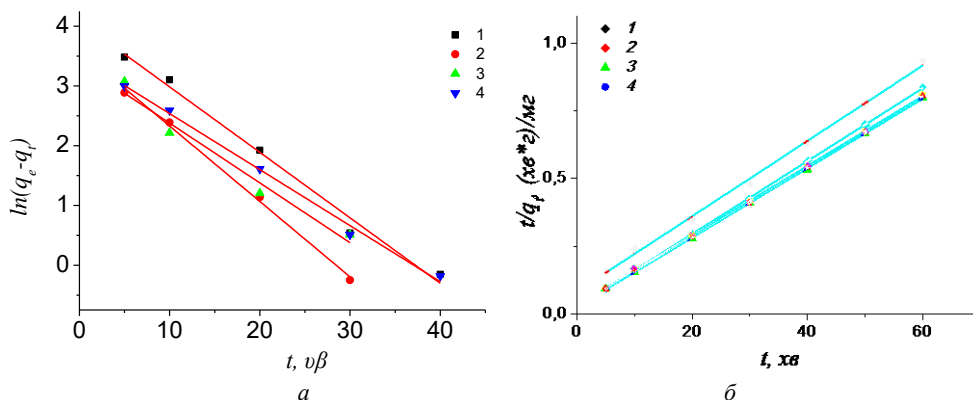


Рис. 3. Кінетичні криві псевдо-першого (а) та псевдо-другого (б) порядків сорбції Cr(VI) зразком ПЕТ/ПАН. Концентрація Cr(VI), мг/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50
Fig. 3. Kinetic curves of the pseudo-first (a) and pseudo-second (b) orders of Cr(VI) sorption by the PET/PAN sample. Cr(VI) concentration, mg/L: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

Як бачимо з рис. 3, експериментальні значення практично ідеально лягають на пряму. Кінетичні параметри, визначені за результатами математичної обробки залежностей, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Параметри кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків для адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН

Table 2

Parameters of pseudo-first- and pseudo-second-order kinetic models for Cr(VI) adsorption on the PET/PAN film

$C_o(\text{Cr(VI)}),$ мг/л	q_e (експ), мг/г	Кінетична модель					
		псевдо-першого порядку		псевдо-другого порядку			
		$k_1, \text{хв}^{-1}$	R^2	q_e (розр), мг/г	$k_2, \text{г мг}^{-1}$ хв^{-1}	R^2	q_e (розр), мг/г
10	64,26	0,1096	0,9860	59,20	$6,55 \cdot 10^{-4}$	0,9981	52,33
20	71,66	0,1262	0,9957	36,33	$2,036 \cdot 10^{-2}$	0,9998	15,27
30	75,08	0,1001	0,9553	29,35	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,9998	56,53
40	74,25	0,0938	0,9936	32,31	$6,25 \cdot 10^{-4}$	0,9998	55,65

Як бачимо, для всіх досліджуваних концентрацій Cr(VI) простежуються вищі значення R^2 для моделі псевдо-другого порядку, що свідчить про ліпше узгодження з цією моделлю і засвідчує хемосорбцію.

Аналіз параметрів кінетичних рівнянь може свідчити про перебіг адсорбції Cr(VI) на першій стадії процесу як поєднання фізичної адсорбції на поверхні та в міжмолекулярних просторах клубків поліаніліну, яка згодом переходить у хемосорбцію – хелатування відновлених іонів Cr(III) шляхом окиснення емеральдину до перніграніліну.

За результатами досліджень визначено величину сорбції Cr(VI) та відсоток видалення Cr(VI) із водних розчинів (рис. 4, а, б), відповідно.

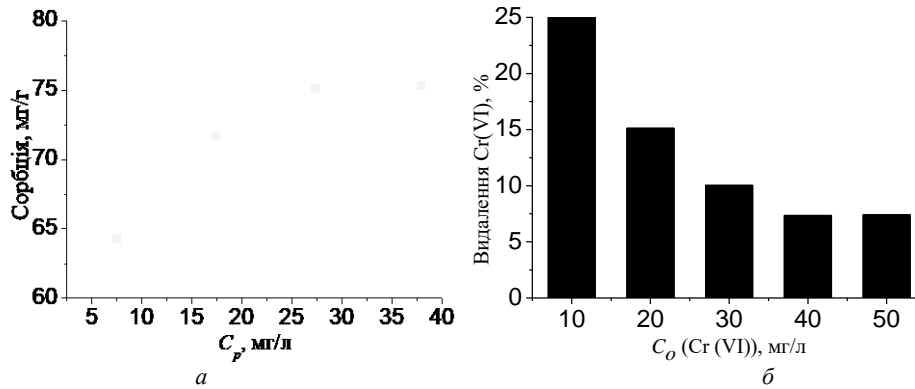


Рис. 4. Ізотерма сорбції Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН (а) та залежність відсотка видалення Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН від часу (60 хв) контакту (б)
 Fig. 4. Isotherm of Cr(VI) sorption by PET/PAn film (a) and the dependence of the percentage of Cr(VI) removal by PET/PAn film versus (b) contact time, 60 min

Лінійні залежності моделей ізотерм адсорбції у відповідних координатах зображено на рис. 5.

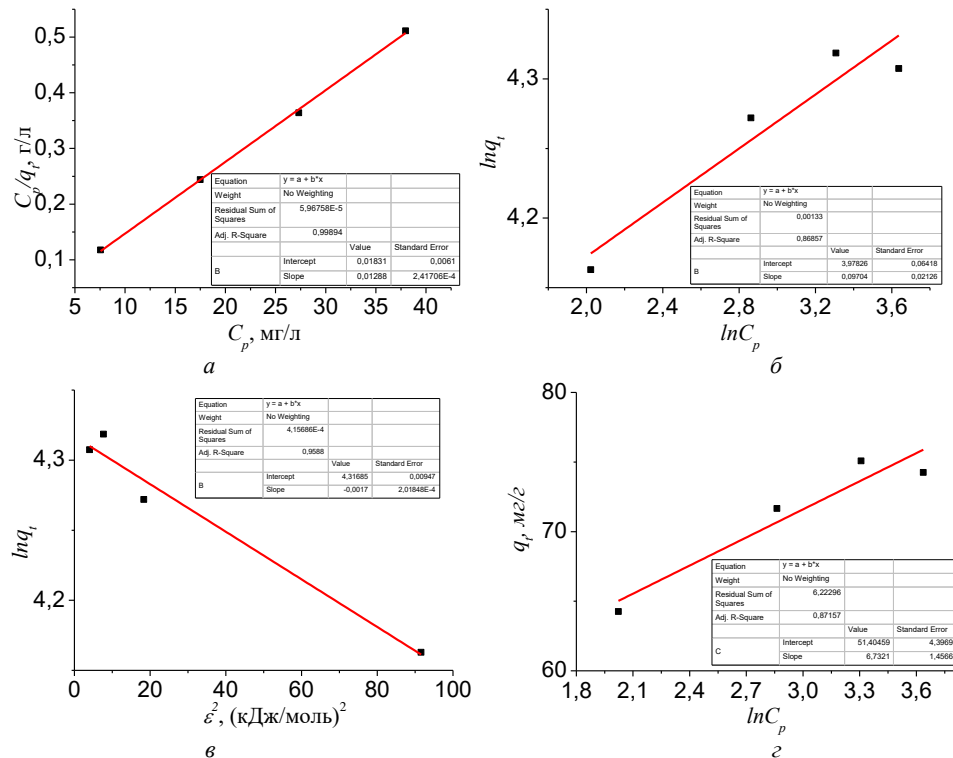


Рис. 5. Двопараметричні ізотерми сорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН, отримані за допомогою методів: а) Ленгмюра; б) Фрейндліха; в) Дубініна-Радушкевича; г) Тьомкіна
 Fig. 5. Two-parameter isotherms of Cr(VI) sorption on the PET/PAn film, obtained using the following methods: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Dubinin-Radushkevich; d) Temkin

Експериментальні адсорбційні дані проаналізовано з використанням двопараметричних моделей адсорбції, а саме лінеаризованих ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевича та Тьомкіна [19]

$$\frac{C_i}{q_i} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_i}{q_{\max}}, \quad (8)$$

$$\ln q_i = \ln K_F + 1/n \ln C_i, \quad (9)$$

$$\ln q_i = \ln q_{DR} - K_{DR} \varepsilon^2, \quad (10)$$

$$q_i = RT/b_T \ln K_T + RT/b_T \ln C_i, \quad (11)$$

де C_i – рівноважна концентрація оксіаніонів Cr(VI), (мг/л); q_i – рівноважна кількість розчиненої речовини, (мг/г); q_{\max} – максимальна кількість Cr(VI), сорбованого на одиницю маси сорбенту, (мг/г); K_L – константа ізотерми Ленгмюра, (л/мг); K_F ((мг/г)/(мг/л)ⁿ) та n – константи Фрейндліха; q_{DR} (мг/г) і K_{DR} (моль²/кДж²) – константи ізотерми Дубініна-Радушкевича; ε – потенціал Поляні; K_T – рівноважна константа зв'язування при максимальній енергії зв'язку, (л/г); b_T – константа Тьомкіна, пов'язана з теплою адсорбції (Дж/моль).

Порівняння значень коефіцієнтів кореляції (табл. 3) виявило, що R^2 для ізотерми Ленгмюра є вищим, ніж для інших ізотерм, засвідчуючи, що модель Ленгмюра краще підходить для пояснення даних адсорбції Cr(VI) на плівці ПАН, ніж інші моделі.

Таблиця 3

Параметри лінеаризованих ізотерм Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радушкевич і Тьомкіна для адсорбції Cr(VI) на плівці ПАН

Table 3

Parameters of linearized Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin isotherms for Cr(VI) adsorption on the PAn film

Експериментальна q_e , мг/г		75,30	
<i>Ізотерма Ленгмюра</i>			
q_{\max} , мг/г	K_L , л/мг	R^2	
78,13	0,977	0,9989	
<i>Ізотерма Фрейндліха</i>			
K_F , (мг/г)/(л/мг) ^{1/n}	$1/n_F$	R^2	
53,09	0,097	0,8858	
<i>Ізотерма Дубініна-Радушкевич</i>			
q_{DR} , мг/г	K_{DR} (моль/кДж) ²	E , кДж/моль	R^2
74,96	0,0017	17,15	0,9588
<i>Ізотерма Тьомкіна</i>			
K_T , (л/г)	b_T , кДж/моль	R^2	
2070,82	0,3617	0,8716	

Високі значення коефіцієнтів кореляції (R^2), отримані для ізотерми Ленгмюра (табл. 3), підтверджують, що адсорбція Cr(VI) відбувається, головню, шляхом хемосорбції через однорідний моношаровий розподіл на активних центрах, наявних на поверхні плівки ПАН.

Використовуючи модель Дубініна-Радушкевича, можна визначити величину середньої вільної енергії адсорбції (E) за допомогою рівняння [16]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}, \quad (12)$$

де K_{DR} (моль²/кДж²) – константа ізотерми Дубініна-Радушкевича.

Як бачимо з отриманих результатів (табл. 3), адсорбція Cr(VI) на плівці ПАН характеризується високим (17,15 кДж/моль) значенням вільної енергії адсорбції, що свідчить про хімічну сорбцію ($E > 8$ кДж/моль) [20]. Зазначимо, що низьке значення константи b , отриманої за моделлю Тьомкіна (табл. 4), свідчить про іонообмінний механізм адсорбції (про хімічну взаємодію сорбент-сорбат) [21].

У табл. 4 записано значення фактора розділення, розраховане за допомогою ізотерми Ленгмюра для розчинів Cr(VI) різних початкових концентрацій [9]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}, \quad (13)$$

де K_L – константа рівняння Ленгмюра, л/мг; C_0 – початкова концентрація адсорбату, мг/л.

Таблиця 4

Значення фактора розділення для різних початкових концентрацій Cr(VI)

Table 4

The value of the separation factor for different initial concentrations of Cr(VI)

$C_0(\text{Cr(VI)}), \text{ мг/л}$	10	20	30	40	50
R_L	0,12	0,07	0,05	0,03	0,02

Як бачимо з табл. 4, розраховане значення параметра R_L перебуває в межах від 0,12 до 0,02, засвідчуючи, що адсорбція Cr(VI) на поверхні ПЕТ/ПАН сприятлива ($0 < R_L < 1$) [22].

Для оцінки можливого подальшого багаторазового використання синтезованих плівок ПАН на ПЕТ субстраті для адсорбції Хрому проведено дослідження адсорбції-десорбції. Отримані результати досліджень зображено на рис. 6.

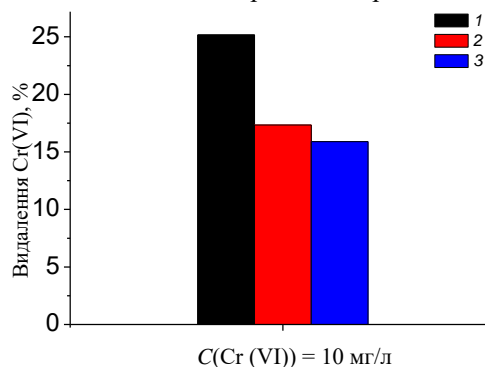


Рис. 6. Залежність відсотка видалення Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН. Кількість циклів адсорбції: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3. Час контакту 60 хв
Fig. 6. Dependence of the percentage of Cr(VI) removal by PET/PAN film. Number of adsorption cycles: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3. Contact time 60 min

З'ясовано, що ефективність видалення Cr(VI) після другого циклу регенованими плівками ПАН зменшується на ~25 %, а після третього циклу простежується незначна втрата % ефективності видалення Cr(VI) порівняно з другим циклом. Отже, синтезовані плівки ПАН можуть бути використані як адсорбент для видалення токсичного Cr(VI) і для очищення води економічним способом.

4. Висновки

Наноплівку ПАН, осаджену на поверхні ПЕТ субстрату, використано як адсорбент для видалення оксіаніонів (Cr(VI)) із водних модельних розчинів. Максимальний відсоток видалення Хрому становив 25 і 7 % для вихідної концентрації Cr(VI) 10 і 50 мг/л, відповідно. З'ясовано, що адсорбція Хрому на ПЕТ/ПАН відповідає моделі псевдо-другого порядку. Отримані результати підтверджують, що сорбцію Cr(VI) на ПАН плівці найкраще описує ізотерма Ленгмюра, про це свідчить найвище значення коефіцієнта детермінації ($R^2=0,99894$). Експериментально визначена величина максимальної адсорбції іонів Хрому становить ~75,30 мг/г, яка добре узгоджується з величиною максимальної адсорбції, розрахованою за моделлю Ленгмюра (78,13 мг/г).

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 ID: 1290588).

1. Ramos-Ramírez E., Gutiérrez Ortega N. L., Contreras Soto C. A., Olguín Gutiérrez M. T. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 172. P. 1527–1531. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01152-w>
2. 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>
3. Ukhurebor K. E., Aigbe U. O., Onyancha R. B. et al. Effect of hexavalent chromium on the environment and removal techniques: A review // J. Environ. Manage. 2021. Vol. 280. P. 111809. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
4. Kumar P. A., Chakraborty S., Ray M. Removal and recovery of chromium from wastewater using short chain polyaniline synthesized on jute fiber // Chem. Eng. J. 2008. Vol. 141. P. 130–140. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.004>
5. Jian Y., Liu Zh., Zeng G. et al. Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2028. Vol. 25. P. 6158–6174. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>
6. Ifthikar J., Shahib I. I., Jawad A. The excursion covered for the elimination of chromate by exploring the coordination mechanisms between chromium species and various functional groups // Coord. Chem. Rev. 2021. Vol. 437. P. 213868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213868>

7. *Raji Z., Karim A., Karam A., Khallouf S.* Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review // *Waste*. 2023. Vol. 1, Iss. 3. P. 775–805. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
8. *Rathnayake S. I., Martens W. N., Xi Y.* et al. Remediation of Cr(VI) by inorganic organic clay // *J. Colloid Interf. Sci.* 2017. Vol. 490. P. 163–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.070>
9. *Hsini A., Naciri Y., Benafqir M.* et al. Facile synthesis and characterization of a novel 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid doped polyaniline@zinc phosphate nanocomposite for highly efficient removal of hazardous hexavalent chromium ions from water // *J. Colloid Interf. Sci.* 2021. Vol. 585. P. 560–573. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.036>
10. *Samadi A., Xie M., Li J.* et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 418. P. 129425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425>
11. *Olad A., Bastanian M., Hagh H.* Thermodynamic and Kinetic Studies of Removal Process of Hexavalent Chromium Ions from Water by Using Bio conducting Starch–Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2019. Vol. 29. P. 1916–1926. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01152-w>
12. *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: <https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>
13. *Stetsiv Y. A., Yatsyshyn M. M., Nykypanchuk D.* et al. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethyleneterephthalate substrate // *Pol. Bull.* 2021. Vol. 78. P. 6251–6265. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>
14. *Stetsiv Yu., Shingelska V., Yatsyshyn M.* et al. Polyaniline nanofilm on polyethylene terephthalate substrate as a Cr(VI) adsorbent // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2023. T. LXXIII. P. 95–113 (In Ukraine). DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.095>
15. *Weber W. J., Morris J. C.* Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution // *J. Sanit. Eng. Div.-ASCE*. 1963. Vol. 89. P. 31–60. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.00004>
16. *Bharat Ch., Debajyoti P.* Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6(2). P. 2335–2343. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.028>
17. *Chang X., Li M., Liu Q.* et al. Adsorption–reduction of chromium(VI) from aqueous solution by phenol– formaldehyde resin microspheres // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6(52). P. 46879–46888. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA07239A>
18. *Barakat M. A., Al-Ansari A. M., Kumar R.* Synthesis and characterization of Fe-Al binary oxyhydroxides/MWCNTs nanocomposite for the removal of Cr(VI) from aqueous solution // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016. Vol. 63. P. 301–311. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.019>
19. *Valizadeh K., Bateni A., Sojoodi N.* et al. Magnetized inulin by Fe₃O₄ as a bio-nano adsorbent for treating water contaminated with methyl orange and crystal violet dyes. *Sci. Rep.-UK*. 2022. Vol. 12. P. 22034. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26652-7>
20. *Marsal A., Maldonado F., Cuadros S.* et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 183. P. 21–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.012>

21. *Soldatkina L. M.* Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1 // *Chem Phys Tech Surf. Khim.* 2023. Vol. 14. P. 67–75. DOI: [10.15407/hftp14.01.067](https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067)
22. *Kohila N., Subramaniam P.* Removal of Cr(VI) using polyaniline based Sn(IV), Ce(IV) and Bi(III) iodomolybdate hybrid ion exchangers: Mechanistic and comparative study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8(5). P. 104376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104376>

REMOVAL OF Cr(VI) BY NANOFILM OF POLYANILINE ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE

Yu. Stetsiv^{1*}, N. Pandiak², O. Reshetnyak¹

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

²*National Forestry Engineering University of Ukraine,
Generala Chuprynky Str., 105, 79057 Lviv, Ukraine*

In the present study, polyaniline (PAn) film deposited *in situ* on a flexible polyethylene terephthalate (PET) substrate was used to remove chromium(VI) from aqueous solution. Research on Cr(VI) adsorption was carried out from solutions of different concentrations, namely: 10; 20; 30; 40 and 50 mg/L. The change in Cr(VI) content was followed by electronic spectra using a UV–Vis spectrophotometer.

Adsorption isotherm studies of Cr(VI) from aqueous solution are described. Equilibrium sorption of Cr(VI) by PAn films was determined using the Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich and Temkin adsorption isotherm models. The obtained results confirm that the sorption of Cr(VI) on the polyaniline film is best described by the Langmuir isotherm, as evidenced by the highest value of the coefficient of determination ($R^2=0.99894$). The maximum sorption capacity, estimated by the Langmuir isotherm, is ~78 mg/g. The order of adsorption of chromium was investigated by fitting the kinetic data to different kinetic models, such as Lagergren's pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle Weber-Morris diffusion models. Our experimental kinetic data of Cr(VI) removal by the polyaniline film best fit the pseudo-second order kinetic model.

It was found that Cr(VI) adsorption by corresponds to the pseudo-second-order model. Desorption and regeneration experiments of polyaniline films on a PET matrix substrate were performed and reused for three consecutive cycles.

Adsorption studies revealed that polyaniline films on the surface of chemically resistant PET films can be effective adsorbents of Cr(VI) from aqueous solutions of low concentrations of Cr(VI). According to the research results, easy-to-prepare, ecological and effective adsorbents based on polyaniline films on flexible film substrates made of polyethylene terephthalate can be proposed for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions.

Keywords: polyaniline, thin film, adsorption, Cr(VI) removal.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2024
Прийнята до друку 09.09.2024