

УДК 541. 138

СИНТЕЗ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТА ПОЛІАНІЛІН–ЦЕОЛІТ NaY

Б. Остапович*, В. Ціпівко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

Подано результати досліджень будови та властивостей синтезованого композита поліанілін-цеоліт, який одержували методом полімеризаційного наповнення за окиснювальної поліконденсації аніліну у комірках каркасу цеоліту марки NaY під дією амоній пероксидисульфату. В ІЧ-спектрі композита наявні піки при 1 563 і 1 471 cm^{-1} , які відповідають хіноїдним і бензоїдним групам ПАН, відповідно, та інтенсивні смуги цеоліту при 1 100 cm^{-1} (коливання Si–O), а також смуги поглинання в околі 700 cm^{-1} , обумовлені наявністю оксидів Al–O, Me–O.

Передбачено, що поліанілін, утворений внаслідок окиснювальної поліконденсації за наявності в реакційній суміші порошку цеоліту, може адсорбуватися на поверхні і в порах мінерального наповнювача, утворюючи полімерний композит поліанілін-цеоліт.

Проведено дослідження адсорбції Cr(VI) на поверхні цеоліту і композита поліанілін-цеоліт методом УФ-спектроскопії. Дослідження проводили, порівнюючи оптичну густину розчину K_2CrO_4 , водний розчин якого має яскраво виражене жовте забарвлення із максимумом поглинання світла при 375 нм до і після адсорбції на цеоліті.

Показано, що зі збільшенням концентрації розчину K_2CrO_4 над модифікованим цеолітом зростає адсорбція Cr(VI) та ступінь заповнення адсорбатом поверхні композита, величина адсорбції Cr(VI) на композиті поліанілін-цеоліт становить $(0,44\text{--}4,52) \times 10^{-3}$ г/на грам адсорбента.

Ключові слова: композит, поліанілін-цеоліт, цеоліт, адсорбція Cr(VI).

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.425>

Методом міжфазної окиснювальної полімеризації аніліну на поверхні дисперсних наповнювачів можна одержати високоефективний гетерогенний комплексоутворювальний сорбент [1]. Як дисперсні наповнювачі, використовують Al_2O_3 та SiO_2 , які є нейтральними гідрофільними матрицями, або цеоліти, які через їхні унікальні фізичні та хімічні властивості (кристалічність, термічна стабільність, молекулярний розмір, іонний обмін і т. д.) використовують як адсорбенти, як хімічні сита і як пом'якшувачі води [2, 3].

Подібні композиційні матеріали можуть бути використані в аналітичній хімії за сорбційних методів концентрування та розділення іонів металів. Важливою проблемою також є очистка доквілля від поллютантів з використанням регенераційно-здатних сорбентів у зв'язку з джерелами забруднення, які пов'язані з промисловою діяльністю, зокрема багато іонів токсичних металів викинуто в навколишнє середовище як промислові відходи, викликаючи серйозні забруднення ґрунту і води [4].

Ми спробували модифікувати цеоліт марки NaY за допомогою поліаніліну, в складі якого наявні вторинні і третинні атоми азоту, які безпосередньо входять у загальну систему спряження поліанілінового ланцюга, який проявляє аніонообмінні властивості і може слугувати для адсорбції іонів CrO_4^{2-} з водних розчинів, проведено порівняння адсорбційних властивостей композитів із чистим цеолітом, що може бути передумовою для створення недорогого та ефективного сорбенту.

Для покращення фізико-хімічних та аналітичних властивостей цеолітів можливе попереднє хімічне модифікування, а саме збільшення розмірів внутрішньокристалічних каналів, створення на адсорбційній поверхні каталітично активних центрів, видалення адсорбованої вологи (сушка при 200 С під вакуумом 6 г) та обробка мінеральними кислотами [5, 6].

Після попереднього висушування 1,5 г цеоліту інтенсивно перемішували в 200 мл 1 М HCl протягом 24 год.

Анілін попередньо двічі переганяли під вакуумом. Пероксидисульфат амонію (марка “х.ч.”) використовували без очистки. Розчини готували на бідистильованій воді.

Композит цеоліт–поліанілін синтезували методом полімеризаційного наповнення, керуючись кількістю доданого аніліну стосовно маси наповнювача, для окиснювальної поліконденсації аніліну використовували амоній пероксидисульфат амонію [7].

Для одержання композита 10 г (0,1075 моль) аніліну диспергують у соляній кислоті і додають до цеоліту за безперервного перемішування протягом 24 год. Амоній персульфат (0,067 моль) розчиняли в 1 М HCl (200 мл) і прикапували в стакан із сумішшю анілін–цеоліт у соляній кислоті. Суміш витримували за постійного перемішування в льодяній бані протягом 6 год і залишали до наступного дня. Коли реакція була завершена, утворився темно-зелений осад унаслідок полімеризації аніліну. Реакційну суміш фільтрували і промивали дистильованою водою, ацетоном, метанолом для видалення мономера, олігомерів, залишків ініціатора. Промитий осад сушили у вакуумній шафі 12 год при 60 С.

Після фільтрування, промивки і сушки одержаний композит готували для дослідження будови методом ІЧ-спектроскопії (Спектрофотометр “Specord-M 80”).

ІЧ-спектр досліджуваного зразка цеоліт-поліанілін подано на рис. 1.

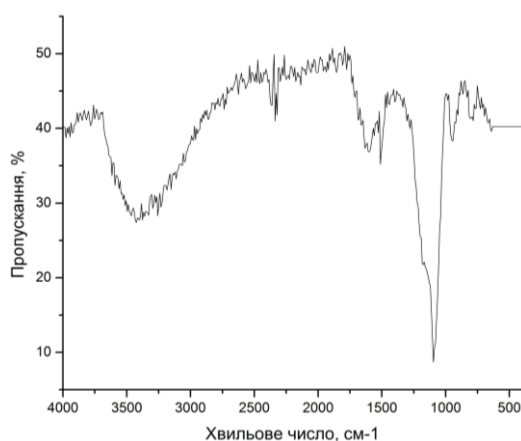


Рис. 1. ІЧ-спектр синтезованого композита поліанілін-цеоліт
Fig. 1. IR spectrum of the synthesized composite polyaniline zeolite

Спектри композита порівнювали з ІЧ-спектрами чистого цеоліту та поліаніліну, синтезованого без наповнювача (рис. 2, 3).

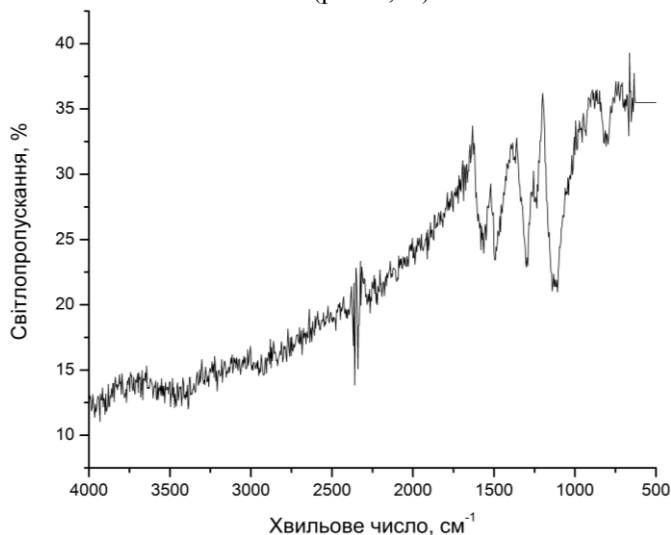


Рис. 2. ІЧ-спектр поліаніліну без наповнювача
Fig. 2. IR spectrum of polyaniline without filler

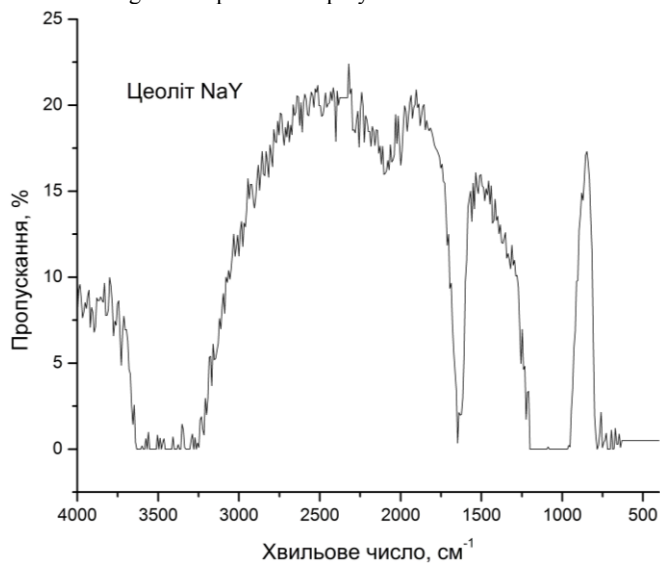


Рис. 3. ІЧ-спектр чистого цеоліту
Fig. 3. IR spectrum of pure zeolite

В ІЧ спектрах чистого поліаніліну (рис. 2) без наповнювача проявляються смуги поглинання скелетних коливань $-C-N<$ ($1\ 360-1\ 000\ \text{cm}^{-1}$), а також простежуються смуги поглинання при $1\ 660-1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, які можуть бути віднесені до коливань групи $-C=N-$, а також смуги поглинання валентних коливань $-NH$ групи при $3\ 500-3\ 000\ \text{cm}^{-1}$, це дає змогу припустити, що одержаний поліанілін відповідає структурі емеральдинової основи.

Порівняння ІЧ-спектрів композита поліанілін-цеоліт (рис. 1) із чистим поліаніліном вирізняє появу інтенсивної смуги при $3\,423\text{ см}^{-1}$, яка обумовлена валентними коливаннями аміногрупи (N-H) в допованому стані поліаніліну. Простежується зсув цієї смуги коливань до $3\,452\text{ см}^{-1}$. У спектрі композита наявні піки при $1\,563$ і $1\,471\text{ см}^{-1}$, які відповідають хіноїдним і бензоїдним групам ПАН, відповідно. Простежується незначне зміщення піків цих смуг у спектрі композита до $1\,570$ і $1\,486\text{ см}^{-1}$. Смуга при $1\,294\text{ см}^{-1}$ належить до C-N валентних коливань вторинного ароматичного аміну, які підсилені протонуванням ПАН, вона також наявна в спектрах композитів з невеликим зсувом. Смугу великої інтенсивності при $1\,200\text{ см}^{-1}$ вважають наслідком делокалізації електронів в поліанілінових ланцюгах, і вона є критерієм електропровідності полімеру. Значення цього піка зменшується від $1\,120\text{ см}^{-1}$ у чистому ПАН до $1\,093\text{ см}^{-1}$ в композиті поліаніліну. Помітні зміни простежуються для груп, які пов'язані з валентними коливаннями OH в області між $3\,700$ і $3\,500\text{ см}^{-1}$, що відповідають мостиковим зв'язкам цеоліту Al-OH, $\equiv\text{Si-OH}$ та водневим зв'язкам між атомами водню та окремими атомами кисню.

У спектрі цеоліту (рис. 3.) простежуємо інтенсивні піки асоційованих груп OH ($3\,700$ – $3\,500\text{ см}^{-1}$), внутрішньо-кристалізаційної води ($1\,640\text{ см}^{-1}$) та інтенсивної смуги Si-O ($1\,100\text{ см}^{-1}$), а також смуги поглинання в околі 700 см^{-1} , обумовлені наявністю оксидів Al-O, Me-O. Ці смуги поглинання також накладають свій вплив на спектр композита в області ($3\,700$ – $3\,500\text{ см}^{-1}$) та $1\,100\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

На основі аналізу можна стверджувати, що цеоліт модифіковано шляхом полімеризації аніліну як мономера на цеоліті, де обмінні катіони наповнювача, очевидно, частково замінено іонами анілінію (окиснювальна поліконденсація аніліну відбувається в кислому середовищі, де анілін перебуває у формі катіона анілінію). Передбачено, що поліанілін, утворений внаслідок окиснювальної поліконденсації під дією амоній пероксидисульфату, може адсорбуватися на поверхні і в порах мінерального наповнювача, утворюючи полімерний композит.

Для вивчення адсорбції забарвлених речовин застосовують метод вимірювання оптичної густини розчину над відфільтрованим адсорбентом. Забарвлення K_2CrO_4 у воді свідчить про поглинання ним світла у видимому діапазоні частот, що підтверджено за зняття УФ-спектра (рис. 4).

Для визначення залежності оптичної густини розчинів K_2CrO_4 від концентрації вибрано смугу поглинання у видимому спектрі від 300 до 500 нм . Така смуга має максимум поглинання в околі 400 нм .

Із рисунка бачимо, що за збільшення концентрації розчину K_2CrO_4 від $0,01$ до $0,1$ моль/л простежується закономірне зростання оптичної густини у максимумі поглинання (рис. 4). Залежність оптичної густини від концентрації має лінійний характер.

Наступним етапом роботи було вимірювання адсорбції Cr(VI) на цеоліті з розчинів K_2CrO_4 різної концентрації.

Як бачимо із наведених експериментальних даних, у порівнянні залежностей (рис. 5) величина рівноважної Cr(VI) адсорбції на звичайному (не модифікованому) цеоліті є невеликою.

Очевидно, такий факт можна пояснити взаємним відштовхуванням хромат-іонів із негативно зарядженим каркасом цеоліту, оскільки відкрита каркасно-порожниста структура цеолітів $[\text{AlSi}]\text{O}_4^-$ має від'ємний заряд, який компенсується іонами, наприклад, лужних металів, адже цеоліти – алюмосилікати, кристалічна структура яких утворена тетраедрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і $[\text{AlO}_4]^{5-}$, з'єднаними вершинами в

тримірний каркас, пронизаний порожнинами і каналами. У каналах є молекули води та катіони лужних і лужноземельних металів, що відповідає загальній хімічній формулі цеоліту: $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]pH_2O$. У цій формулі: M – (Na, K, Li) або M – (Ca, Mg, Ba, Sr); n – заряд катіона; x – число атомів Al; y – число атомів Si; $y/x = 1-6$; p – число молекул H_2O ; $p/x = 1-4$.

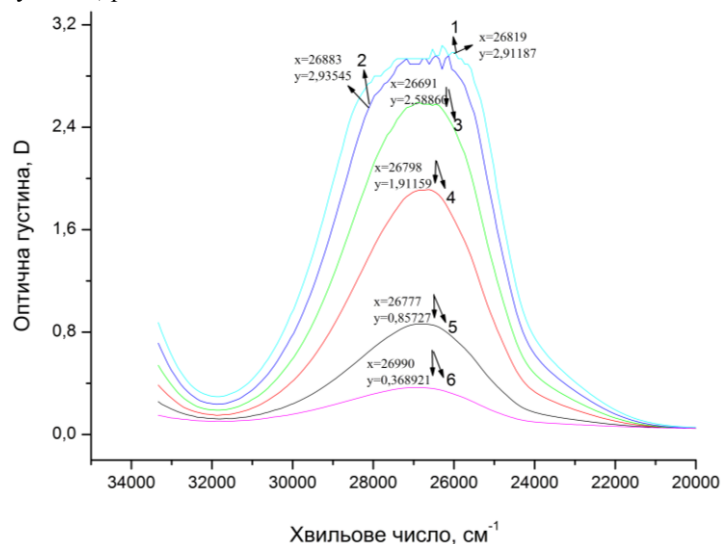


Рис. 4. Залежність інтенсивності смуги поглинання розчину K_2CrO_4 від концентрації в інтервалі довжин хвиль 300–500 нм. Товщина кювети 2 мм. Концентрація K_2CrO_4 моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,08; 3 – 0,06; 4 – 0,04; 5 – 0,02; 6 – 0,01

Fig. 4. Dependence of absorption of light with K_2CrO_4 solution from salt concentration. The thickness of the cuvette is 2 mm. Concentration of K_2CrO_4 mol/l: 1 - 0.1; 2 - 0.08; 3 - 0.06; 4 - 0.04; 5 - 0.02; 6 - 0.01

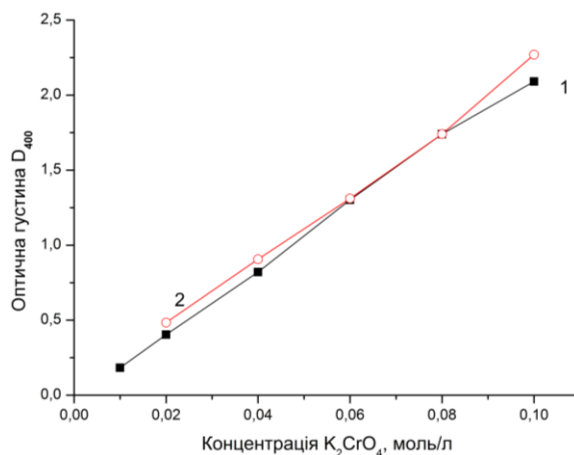


Рис. 5. Графік залежності оптичної густини $D_{(\lambda=400 \text{ нм})}$ розчину K_2CrO_4 від концентрації: 1 – без цеоліту; 2 – рівноважна адсорбція на цеоліті. $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH=6$

Fig. 5. Graph of dependence of optical density $D_{(\lambda = 400 \text{ nm})}$ of K_2CrO_4 solution on salt concentration: 1 - without zeolite; 2 - equilibrium adsorption on zeolite. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH = 6$

В усіх дослідах після проведення адсорбції суміш [композит + адсорбат] відділяли від маточного розчину методом фільтрування та центрифугування (12 000 об/хв).

Після проведення синтезу зразків композита та адсорбції на них Cr(VI) за методикою, описаною вище, визначали оптичну густину розчинів K_2CrO_4 за допомогою фотоколориметра КФК-3 і проводили відповідне оцінювання величини адсорбції Cr(VI). Результати зміни оптичної густини розчинів K_2CrO_4 різної концентрації наведено на рис. 6.

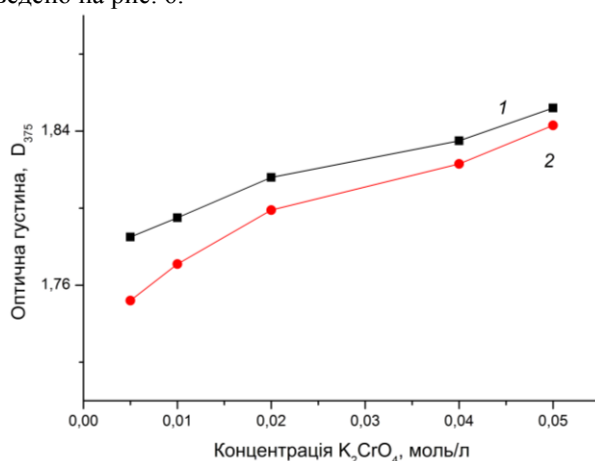


Рис. 6. Графік залежності оптичної густини $D_{(\lambda=400\text{nm})}$ розчину K_2CrO_4 від концентрації: 1 – без цеоліту; 2 – рівноважна адсорбція Cr(VI) на композиті поліанілін-цеоліт. $T = 20^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6$

Fig. 6. Graph of dependence of optical density D ($\lambda = 400 \text{ nm}$) of K_2CrO_4 solution on salt concentration: 1 - without zeolite; 2 - equilibrium adsorption on zeolite. $T = 20^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6$

Як бачимо із рис. 6, для кожного розчину K_2CrO_4 певної концентрації простежується зменшення оптичної густини після адсорбції.

На основі зіставлення оптичної густини розчинів K_2CrO_4 до і після адсорбції (рис. 6) розраховано відносну зміну адсорбції субстрату на композиті поліанілін-цеоліт за різних концентрацій вихідного розчину хромату калію. Дані розрахунків подано у таблиці. Згідно з одержаними даними, величина адсорбції Cr(VI) на композиті поліанілін-цеоліт перебуває в межах $(0,44\text{--}4,52) \times 10^{-3}$ г Cr(VI) на 1г адсорбента.

Адсорбція Cr(VI) на композиті поліанілін-цеоліт
Adsorption of Cr(VI) on the composite of polyaniline zeolite

Концентрація, K_2CrO_4 , моль/л	Оптична густина до адсорбції	Оптична густина після адсорбції	Різниця оптичної густини	Концентрація K_2CrO_4 після адсорбції, моль/л	Адсорбція Cr(VI), г/г композита
0,005	1,785	1,752	0,033	0,0049	$4,38 \times 10^{-4}$
0,010	1,795	1,771	0,024	0,0049	$4,38 \times 10^{-4}$
0,020	1,816	1,799	0,017	0,0198	$9,06 \times 10^{-4}$
0,040	1,835	1,823	0,012	0,039	$4,52 \times 10^{-3}$
0,050	1,852	1,843	0,009	0,049	$4,38 \times 10^{-3}$

На основі даних таблиці побудували гістограму (рис. 7), яка показує відносну зміну адсорбції Cr(VI) за різних концентрацій K_2CrO_4 ($\text{pH}=6$).

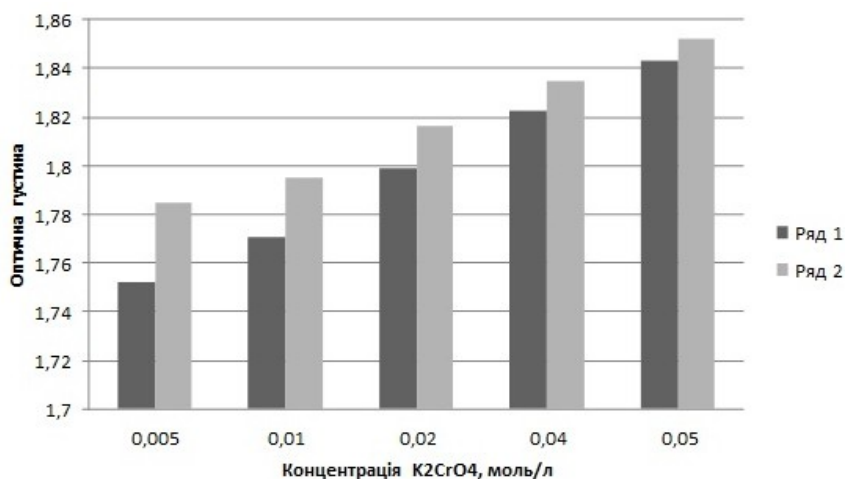


Рис. 7. Гістограма зміни співвідношення оптичної густини розчину K₂CrO₄ до і після адсорбції на поверхні композита ПАН-цеоліт за різних концентрацій:

ряд 1 – після адсорбції; ряд 2 – до адсорбції

Fig. 7. Dependence of the change in optical density of K₂CrO₄ solution from the concentration: 1 – after adsorption on the surface of the PA-zeolite composite; 2 – before adsorption

Із рис. 7 бачимо, що відносна адсорбція Cr(VI) є більш помітною в області малих концентрацій розчину хромату; зі збільшенням вмісту K₂CrO₄ над адсорбентом зростає площа зайнятої поверхні композита, ступінь заповнення поверхні наближається до максимуму.

Очевидно, у випадку використання композита цеоліт–поліанілін збільшується ефективна площа контакту макромолекулярних ланцюгів полімера-аніонообмінника з розчином адсорбату. Унаслідок цього композит адсорбує краще, ніж окремо взятий аморфний наповнювач.

1. Kaur B., Srivastava R. Simultaneous determination of epinephrine, paracetamol, and folic acid using transition metal ion-exchanged polyaniline-zeolite organic-inorganic hybrid materials // *Sensors and Actuators B*. 2015. Vol. 211. P. 476–488. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.081>
2. Wang X., Jana S. C. Synergistic hybrid organic-inorganic aerogels // *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5. P. 6423. DOI: <https://doi.org/10.1021/am401717s>
3. Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. P. 896. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr040204o>
4. Vasylechko V. O., Cryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B. et al. Adsorption of cadmium on acid-modified transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 60. P. 183–196. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00376-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00376-7)
5. Slenderov E. E., Khitrov N. I. Zeolites, their synthesis and study conditions in nature. Moscow: Science, 1970. 25 p. (in Ukrainian)

6. *Mira M. A., Ahmad B. M., Ahmad N. R.* et al. Utilization of zeolite/polymer composites for gas sensing: A review // *Sensors and Actuators*. B. 2017. Vol. 242. P. 1007–1020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.152>
7. *Marjanovic G.C., Dondur V., Milojevic M.*, et al. Synthesis and characterization of conducting self-assembled polyaniline nanotubes/ zeolite nanocomposite // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. No. 5. P. 3122. DOI: <https://doi.org/10.1021/la8030396>

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF POLYANILINE–ZEOLITE NaY COMPOSITE

B. Ostapovych*, V. Tsipyvko

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bohdanostapovych@ukr.net*

The paper presents data on the study of the structure and properties of the synthesized polyaniline-zeolite composite, which was obtained by the polymerization filling method in the oxidation polycondensation of aniline in cells of the NaY zeolite framework under the action of ammonium peroxydisulfate. To prepare the composite, 1,5 g of zeolite was mixed with 200 ml of 1 M HCl for 24 hours, then 10 ml of aniline was added while stirring the reaction mixture. Ammonium persulphate (0,16 mol) was dissolved in 1 M HCl (200 ml) and slowly added to a glass with aniline zeolite mixture. The mixture was maintained for constant stirring in an ice bath for 6 h and left until the next day. When the reaction was completed, a dark green precipitate formed as a result of polymerization of aniline. The reaction mixture was filtered and washed with distilled water, acetone, methanol to remove monomer, oligomers, residue of the initiator. The washed precipitate was dried in a vacuum cabinet for 12 h at 60° C.

In the IR spectrum of the composite there are peaks at 1563 and 1471 cm⁻¹, which correspond to the quinidine and benzoyleated PAn groups respectively. It is assumed that polyaniline, formed as a result of oxidizing polycondensation, in the presence of a zeolite powder in the reaction mixture, can adsorb onto the surface and in the pores of the mineral filler, forming a polymeric composite, in which we traced adsorption of Cr (VI).

The investigation of adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions of K₂CrO₄ on the surface of zeolite and polyaniline-zeolite composite by UV spectroscopy was carried out. The studies were carried out by comparing the optical density of K₂CrO₄ solutions before and after adsorption on zeolite of the CrO₄²⁻ ion, whose aqueous saline solution has a pronounced yellow color with a maximum absorption at 375 nm.

It has been shown that with increasing concentration of K₂CrO₄ solution over modified zeolite, the adsorption and degree of filling of the composite surface increases, the adsorption value of Cr (VI) in the polyaniline zeolite composite is (0,44–4,52) × 10⁻³ g/gram of adsorbent.

Keywords: composite, polyaniline, zeolite, adsorption Cr (VI).

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018