

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

АДСОРБЦІЙНЕ ВИДАЛЕННЯ ОКСІАНІОНІВ Cr(VI) КОМПОЗИТОМ КАОЛІН/ПОЛІАНІЛІН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

М. Сидорко^{1*}, Ю. Стеців¹, М. Яцишин¹, Н. Думанчук²,
І. Марчук¹, О. Решетняк¹

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

²Львівський медичний інститут,
вул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net

Зразки поліаніліну (ПАН) та композита каолін/поліанілін (Кн/ПАН) досліджено для адсорбційного видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів у концентраційних межах оксіаніонів 100–500 мг/л.

Показано, що процес видалення та адсорбції Cr(VI) є тристадійними процесами і залежать від початкової концентрації Cr(VI) у розчинах. Відсотки видалення та значення величин адсорбції на першій стадії є більшими за такі самі параметри на другій і третій стадії. Сумарний відсоток видалення Cr(VI) становить практично 93–99 %.

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

Частинки каоліну, використовувані в дослідженні, слугували одночасно матрицями-носіями поліаніліну як адсорбенту для Cr(VI) та комплексоутворювача для Cr(III). Комплексування поліаніліну з полідисперсним каоліном забезпечувало синергічну дію на детоксикацію Cr(VI) із модельних водних розчинів.

Ключові слова: каолін, поліанілін, каолін/поліанілін, адсорбція, хром.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.268>

1. Вступ

Через неминучу обмеженість ресурсів питної води у світі і Україні зокрема, найбільш вірогідним вирішенням проблеми майбутнього дефіциту води буде очищення забруднених вод [1]. Тривале забруднення довкілля промисловими викидами токсичних важких металів (ВМ) є однією із загроз для якості вод та водних екосистем, а відповідно, здоров'ю людей. Визнаними забруднювачами промислових стічних вод, стічних вод і мулових осадів стічних вод є такі мікроелементи, як миш'як (As), кадмій (Cd), хром (Cr), кобальт (Co), мідь (Cu), свинець (Pb), ртуть (Hg), нікель (Ni) і цинк (Zn) [2], з яких Hg, Pb, Cr, Cd і As є найбільш токсичними забруднювачами вод [3]. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) встановила

гранично допустимі межі наявності у питній воді для: As – 0,01; Cu – 2,5; Pb – 0,05; Cd – 0,003; Cr – 0,05; Co – 0,1; Hg – 0,001; Ni – 2,0; Zn – 5,0 мг/л [4]. Загалом повне або часткове видалення токсичних ВМ зі стічних вод і забрудненої води має важливе значення для запобігання потенційним проблемам зі здоров'ям і забезпечення стійкості екосистеми [5].

Для вирішення проблем очищення вод, особливо стічних вод багатьох виробництв від забруднень ВМ, розроблено різні технології, важливою з яких є адсорбційне видалення [1–4]. Сьогодні розроблено велику кількість різноманітних адсорбентів, серед яких поліанілін (ПАН) та його композити з різними матеріалами [1–4, 6]. Такі композити – дешеві, прості у приготуванні, хімічно стійкі та екологічні, тому їм приділяють багато уваги в галузі захисту водних ресурсів. Широкий перелік морфологій, делокалізований поверхневий заряд, аміно- та іміногрупи ПАН приводять до посилення взаємодії адсорбент–адсорбат і, таким чином, ефективності адсорбції. Механізми адсорбції ВМ адсорбентами на основі ПАН містять електростатичну взаємодію, сили Ван-дер-Ваальса, π – π -взаємодії, водневі зв'язки, хелатоутворення та/або комплексоутворення [1–4, 6, 7]. Однак ПАН є порошкоподібним і високодисперсним полімером і його використання як адсорбенту є затрудненим. Агрегування ПАН у процесі синтезу значно зменшує поверхневу площу, що призводить до зменшення ефективності його використання. Тому вирішенням цієї проблеми є використання різного виду матриць-носіїв для дисперсних частинок ПАН. Одними з використовуваних складників КМ (матриць-носіїв) із поліаніліном є природні мінерали (природні глинисті мінерали) (ПГМ) [8].

Відомо, що ПГМ відіграють важливу роль у різноманітних геохімічних і екологічних процесах, що відбуваються в природному середовищі, серед яких адсорбція важких і радіоактивних металів [9]. Глини та мінерали як у природних, так і в модифікованих формах є дешевими матеріалами, які не одне десятиліття використовують для видалення токсичних іонів ВМ із вод різного походження та призначення [9–11].

Найпоширенішими з ПГМ є каолін (Кн), монтморилоніт та слюда [9–12]. Термін каолін означає як породу, так і мінерал [13], і досить часто автори досліджень не розрізняють каолініту (Кт) від каоліну, який містить у різних кількостях домішки природних оксидів (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO тощо) [12–15]. Каолініт є мінералом зі структурною формулою $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ і хімічним складом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і становить основу каоліну. Каолініт і його глина каолін – типові двошарові мінерали типу 1:1, які ефективно адсорбують гідратовані іони металів. Каолініт має триклінну кристалічну структуру з одним тетраедричним (Т) листом SiO_2 , з'єднаним через атоми кисню з одним октаедричним (О) листом Al_2O_3 (файл бази даних JCPDS (PDF-01-089-6538)) [15]. Поверхнева реакційна здатність і ґрунтово-механічні властивості Кн і Кт змінюються внаслідок гідратації та адсорбції, завдяки цьому мінерали мають високу дисперсність [9–11]. Хімічний склад і кристалічна структура частинок Кт спричинюють постійний структурний негативний заряд завдяки ізоморфному заміщенню Si^{4+} на Al^{3+} у шарі кремнезему. Наявність значної кількості поверхневих негативних зарядів, які врівноважуються протиіонами (зазвичай іонами металів І чи ІІ групи), є важливою характеристикою Кн і Кт, що дає їм значні потенціали для застосування [16].

Поширеність, нетоксичність, кристалічність, висока дисперсність, стабільність, довговічність, гідрофільність, відносно висока адсорбційна здатність, доступність, низька вартість і здатність до регенерації Кн та Кт привертають значну увагу як адсорбенти для очищення стічних вод від катіонів ВМ [9, 17–18]. Важливою характеристикою ПГМ є питомі площі поверхонь Кт та Кн, які залежать від дисперсності і зазвичай є різними від 2,22 м²/г [15], 13,4 [19], 18,38 [14], однак не більшими за 24,1 м²/г [20].

Одним із важливих забруднювачів природних вод через недостатнє очищення стічних вод деяких багатотонажних виробництв є сполуки хрому, що містять у своєму складі Cr(III) чи Cr(VI). Сполуки з Cr(III) є малорозчинними, тоді як оксіаніони Cr(VI) – реакційноздатні і рухливі окиснювачі, оскільки вони не адсорбуються в більшості природних осадів, особливо вище нейтрального рН 7, і мають високу спорідненість до води. Хімію хрому у ґрунтах вивчено добре. Органічні речовини, зокрема ті, які мають сульфгідрильні групи (S–H), гумінові та фульвокислоти, а також Fe²⁺ і S^{2–}, здатні відновлювати Cr(VI) [9, 16, 18, 21–22]. Cr(VI) має високу проникність через біологічні мембрани та здатність окиснювати ненасичені зв'язки в жирних кислотах, нуклеїнових кислотах і білках [23].

На відміну від Cr(VI), Cr(III) є необхідним мікроелементом для здоров'я людини в незначних кількостях. Однак Cr(III) стає шкідливим за більш високих концентрацій і може порушувати нормальне функціонування організму людини. Крім того, було показано, що Cr(III) негативно впливає на широкий спектр біоорганізмів за завищених концентрацій, що свідчить про його потенціал для екологічної шкоди. Цей доказ підкреслює важливість зосередження уваги на Cr(III) разом із Cr(VI) для цілісного розуміння впливу хрому на навколишнє середовище [14].

Результати досліджень адсорбції ВМ, включно з Cr(III) та Cr(VI), ПГМ, і зокрема каоліном та каолінітом на модельних системах, підсумовано у працях [9–11]. Однак адсорбційна ємність ПГМ стосовно іонів ВМ і Cr(III), особливо оксіаніонів Cr(VI), є невисокою. Адсорбційна ємність Кн стосовно Cr(III) із модельних розчинів становить 8,42 мг/г [14] і 3,86–6,62·10^{–5} моль/г [24]. Результати досліджень адсорбції Cr(III) зі стічних вод шкірзаводу наведено в [25], а побутових стічних вод – у [26]. Суспендований у розчині катіонного поліакриламідну Кн мав адсорбційну ємність стосовно Cr(VI) 5,42 мг/г (за Ленгмюром) [23]. Адсорбцію ВМ із модельної стічної води, яка містила по 20 мг/л іонів Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ та Cr(VI) нанокмполитом Fe₃O₄-Кт досліджено в [27]. З'ясовано, що адсорбційна ємність Fe₃O₄-Кт стосовно Cr(VI) за рН 5,5 становить 100 мг/г (за Ленгмюром) [27], а адсорбційно-фотокаталітичне видалення Cr(VI), модифікованим Ti–Fe каолінітом, – 21,05–24,8 мг/г [28].

Останніми десятиліттями для покращення адсорбційної здатності ПАН його наносять на поверхню ПГМ, зокрема каоліну та каолініту [29]. Низька вартість реагентів, простота синтезу, екологічність, швидке допущання/дедопущання робить ПАН та композити ПАН з різними ПГМ перспективними адсорбентами широкого призначення для видалення ВМ і різновидів хрому ((Cr(III) і Cr(VI)) зокрема.

На додачу до антропогенних забруднень, зміна клімату призводить до катастрофічного зменшення природних водних ресурсів, придатних для споживання, тому актуальним є завдання пошуку дешевих та ефективних адсорбентів для очищення вод різного походження від токсичних ВМ, особливо Cr(VI) і Cr(III).

Мета нашого дослідження – оцінити можливості використання композита Кн/ПАН для адсорбційного видалення оксіаніонів Cr(VI) та катіонів Cr(III) з водних розчинів зразками композита Кн/ПАН і ПАН, у яких поліанілін є допованим H₂SO₄ у процесі синтезу.

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) без перекристалізації; водний 1,0 М розчин H₂SO₄, готували з фіксаналів. Робочі розчини в перерахунку на Cr(VI) готували з K₂Cr₂O₇ [30–31]. Для синтезу композита Кн/ПАН (Кн/ПАН) використовували полідисперсний порошок каоліну з площею поверхні 11,4 м²/г, густиною 2,58 г/см³ і розміром частинок до 20 мкм, який заздалегідь прожарювали при 300 °С упродовж 3 год і зберігали в ексікаторі.

2.2. Методика синтезу ПАН та Кн/ПАН

Методика синтезу та підготовки зразків ПАН до досліджень детально описано в праці [32]. Композит Кн/ПАН синтезували так само, як і композит цеоліт/поліанілін [32]. Варто зазначити, що отримані зразки ПАН і Кн/ПАН були допованими H₂SO₄ у процесі синтезу.

2.3. Методика адсорбційних та кінетичних досліджень

Дослідження адсорбції Cr(VI) проводили в статичному режимі за методикою: 0,1 г адсорбенту ПАН чи Кн/ПАН вносили у скляні віали об'ємом 15 мл, заливали 10 мл розчину Cr(VI) концентрацій (100–500 мг/л), фіксували час і через певні проміжки часу відбирали 500 мкл проби для фотометрування. Товщина кварцової кювети становила 2 мм. Після фотометрування пробу вносили назад у віали. Концентрації розчинів після адсорбції визначали за смугою поглинання 350 нм, який записували в межах 350–600 нм із кроком 10 нм. Кількість адсорбованого Cr(VI) визначали за градуальною кривою [30]. Температура досліду становила 20±1 °С.

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

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

а адсорбцію Cr(VI) – за рівнянням:

$$g_e = (C_0 - C_e) V / m, \quad (2)$$

де *g_e* – кількість Cr(VI) адсорбованого за час *t*, мг/г; *C₀* – початкова концентрація Cr(VI), мг/л; *C_e* – рівноважна концентрація Cr(VI), мг/л; *V* – об'єм розчину, л; *m* – маса адсорбенту, г.

Кінетику сорбції Cr(VI) аналізували за допомогою кінетичних рівнянь реакції псевдо-першого порядку (3) та псевдо-другого порядку (4) та рівняння внутрішньочастинкової дифузії (5) [31]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (3)$$

$$\frac{t}{g_t} = \frac{1}{k_2 g_e^2} + \frac{t}{g_e}, \quad (4)$$

$$g_t = k_i \cdot t^{1/2} + C, \quad (5)$$

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_1 і k_2 – константи швидкості реакції псевдо-першого та псевдо-другого порядку, хв^{-1} та $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$, відповідно; k_i – константа швидкості моделі внутрішньочастинкової дифузії, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв}^{1/2})$; C – товщина граничного шару, мг/г.

Механізм перебігу адсорбційного процесу Cr(VI) визначали за допомогою лінеаризованих форм рівнянь ізотерм Ленгмюра (6), Фрейндліха (7) та Тьомкіна (8), а фактор розділення розраховували за рівнянням (9) [28, 33]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{g_m b} + \frac{C_e}{g_m}, \quad (6)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e, \quad (7)$$

$$q_e = A_T + B_T \ln C_e, \quad (8)$$

$$R_L = 1/(1 + bC_0), \quad (9)$$

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. K_F приблизно відповідає адсорбційній ємності за умови рівності 1 концентрації іонів металу, $\text{мг}/\text{г} \cdot (\text{л}/\text{мг})^{1/n}$, а n – коефіцієнт неоднорідності адсорбційних центрів, що є відхиленням від лінійності адсорбції, безрозмірна величина, коли $1/n > 1$, то це означає сприятливі умови адсорбції. A_T – константа рівноваги зв'язування ($\text{л} \cdot \text{г}^{-1}$), а B_T – константа ізотерми Тьомкіна. Параметр B_T (рівняння (7)) свідчить про теплоту сорбції ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [34, 35]. C_0 – початкова концентрація адсорбату, мг/л.

Константи рівнянь ізотерм адсорбції дають інформацію про властивості поверхні та спорідненість адсорбентів до адсорбатів. Ізотерма Ленгмюра описує процес адсорбції як моношарову адсорбцію на гомогенній поверхні адсорбенту, а ізотерма Фрейндліха описує адсорбцію на гетерогенній поверхні, яка може бути багатшаровою [36]. Модель ізотерми Тьомкіна передбачає, що адсорбція всіх молекул відбувається на поверхні адсорбенту і лінійно зменшується зі збільшенням покриття поверхні. Цю модель використовують для розрахунку зміни теплоти адсорбції, що виникає внаслідок взаємодії між адсорбентом і адсорбованою речовиною [28, 34]. Значення R_L від 0 до 1 свідчить про сприятливу адсорбцію, тоді як $R_L > 1$, $R_L = 1$ і $R_L = 0$ – на несприятливу, лінійну та необоротну ізотерми адсорбції, відповідно. Аналіз ізотерм адсорбції є основою для опису взаємодії частинок (молекул, іонів) адсорбату з поверхнею адсорбенту.

2.4. Методи досліджень

Концентрацію Cr(VI) в розчинах після адсорбції визначали за допомогою спектрофотометра (Cadas 100). Морфологію частинок, розподіл хімічних елементів адсорбенту та адсорбату досліджували за допомогою СЕМ–ЕДХС аналізу (TESCAN VEGA3). Структуру зразків до та після адсорбції досліджували за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR. Крок сканування 5 см^{-1} . Х-променево-флуоресцентний аналіз (ХПФА) сухих зразків після адсорбції проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Час експозиції 50 с [31].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Сорбція Cr(VI) нітрогенвмісними адсорбентами – це дуже складний процес, на відміну від простого іонного обміну на поверхні ПМ. На цей процес впливають певні фактори, зокрема, рН розчину, природа та доза адсорбенту, початкова концентрація іонів металу, іонна сила та наявність конкуруючих іонів [35].

3.1. Кінетика видалення та адсорбція Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН

На рис. 1 зображено кінетичні криві видалення та адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН упродовж 24 год перебігу дослідження. Як бачимо з рис. 1, а і в, за час ~ 20 хв із розчинів з концентраціями 100 та 200 мг/л зразком ПАН видалено до 99–100 % 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 $\sim 78\%$ (рис. 1, з). Час виходу кривої на “плато” збільшується зі збільшенням концентрації адсорбату у вихідних розчинах. За концентрації Cr(VI) у розчині 100 мг/л зразок Кн/ПАН поглинає $\sim 96\%$ оксіаніона за ~ 20 хв. Більша концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах приводить до зменшення відсотка видалення оксіаніонів зразком Кн/ПАН за час 20 хв (рис. 1, в, д, е, з). Збільшення концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах значно збільшує час його видалення з розчинів зразком композита. Кінетика адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН відбувається подібно як і кінетика видалення (рис. 1, б, г, е, ж, и) і залежить від вихідних концентрацій розчинів Cr(VI) .

Процеси видалення та адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН є тристадійними (рис. 1). Перша стадія триває до 20 хв, тоді як друга і третя стадії є тривалішими. Загалом видалення та адсорбція Cr(VI) сильно залежать від концентрацій адсорбтиву. За початкових концентрацій розчинів 400 та 500 мг/л процеси тривають довше, ніж 24 год.

Очевидно, що на першій стадії процесу превалює швидка фізична адсорбція під впливом електростатичних сил [1–4, 6, 7]. Адсорбція відбувається головню на поверхні адсорбентів і супроводжується хаотичним заповненням адсорбційних центрів. Уповільнення процесу, що простежується на другій стадії, зумовлено дифузією та адсорбцією Cr(VI) у міжагрегатних пустотах, проникненням у внутрішньомолекулярні структури ПАН. Третя стадія зумовлена остаточною рівновагою адсорбції внаслідок остаточного насичення поверхневих ділянок адсорбенту. Очевидно, що адсорбція Cr(VI) супроводжується хемосорбцією іона Cr(III) , відновленого емеральдиною формою ПАН. За умов проведення досліджень адсорбція Cr(VI) каоліном не відбувається [20].

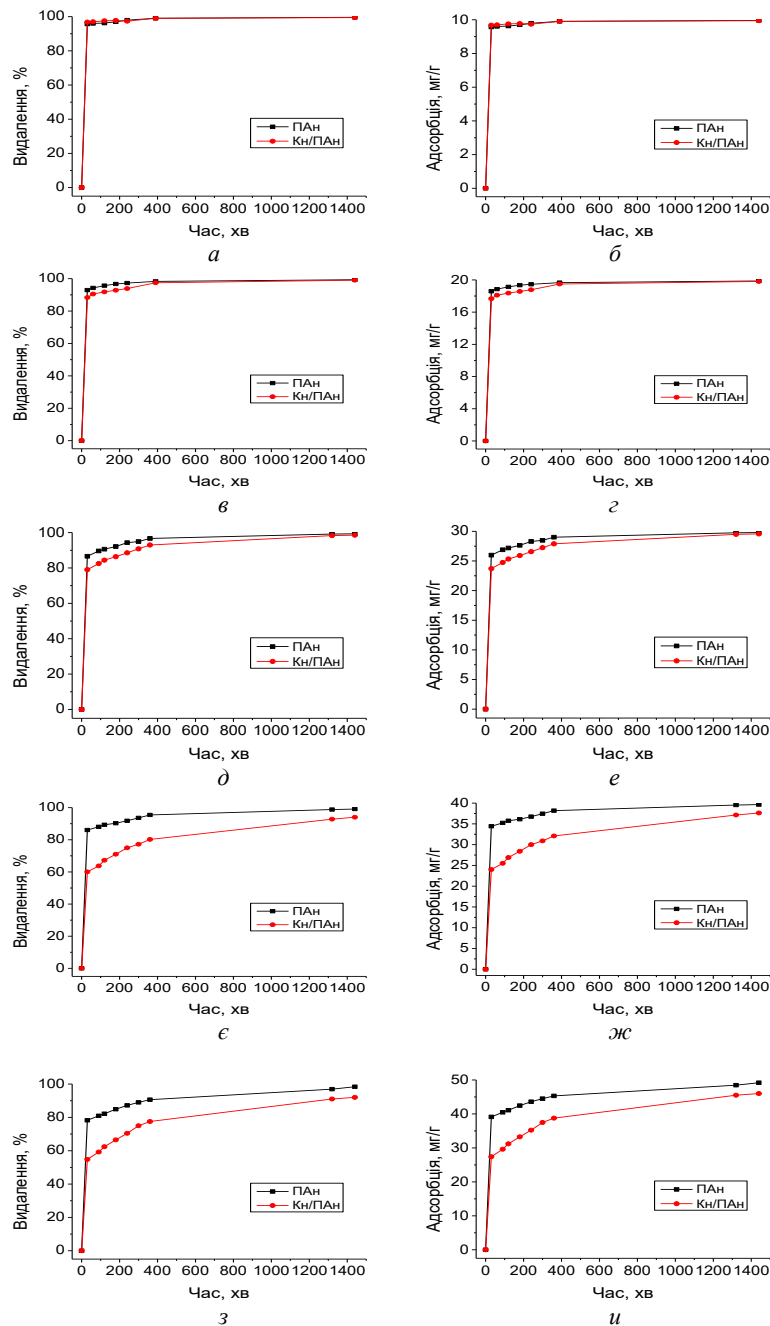


Рис. 1. Кінетичні криві видалення (а, в, д, є, з) та адсорбції (б, г, е, ж, и) Cr(VI) із розчинів зразками ПАн та Кн/ПАн. Концентрація Cr(VI), мг/л: а, б, – 100; в, г – 200; д, е – 300; є, ж – 400; з, и – 500

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 Кн/ПАН

Кінетику адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН досліджували впродовж 1 440 хв (24 год) перебігу процесу (рис. 2). Кінетичні параметри, а саме константи швидкості псевдо-першого (k_1) та псевдо-другого порядку (k_2), значення експериментальної (q_e , експ.) і розрахованої здатності видалення (q_e , розр.) та коефіцієнти кореляції (R^2) наведено в табл. 1.

Процеси видалення та адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН є тристадійними (рис. 1). Перша стадія триває до 20 хв, тоді як друга і третя стадія є тривалішими. Загалом видалення та адсорбція Cr(VI) сильно залежать від концентрацій адсорбтиву. За початкових концентрацій розчинів 400 та 500 мг/л процеси тривають довше, ніж 24 год.

Значення R^2 для псевдо-другого порядку становлять 0,9999, що свідчить про те, що процес адсорбції відповідає моделі псевдо-другого кінетичного порядку (табл. 1).

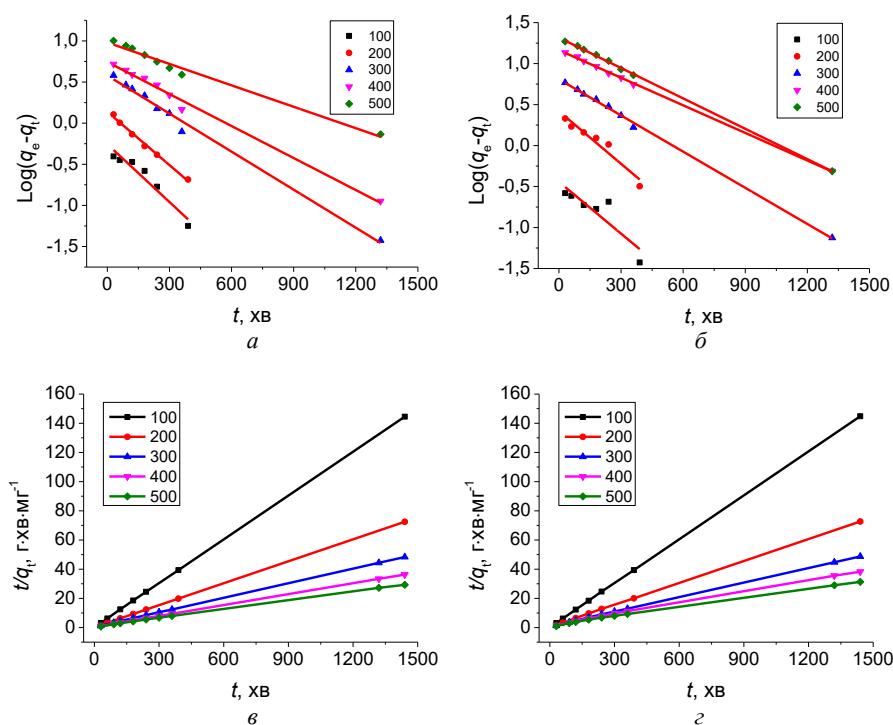


Рис. 2. Криві сорбції Cr(VI) зразками: ПАН – (а, в) та Кн/ПАН – (б, г) з розчинів Cr(VI) (концентрації наведено у вставці) відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого (а, б) та псевдо-другого порядку (в, г)

Fig. 2. Cr(VI) sorption curves by samples: PAN – (a, c); Kn/PAN – (b, d) from solutions of different concentrations (mg/L are indicated in the inset) according to the pseudo-first (a, c) and pseudo-second-order (b, d) kinetic model

Як бачимо з табл. 1, значення q_{e2} , отримані за кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку, добре збігаються зі значеннями $q_{\text{експер.}}$.

Таблиця 1

Параметри сорбції Cr(VI), розраховані за лінеаризованим рівнянням кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку

Table 1

Cr(VI) sorption parameters calculated using the linearized equation of pseudo-first and pseudo-second order kinetic models

C_0 , мг/л	Зразок	Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			$q_{\text{експер.}}$ мг/г
		k_1 , хв ⁻¹	q_{e1} , мг/г	R^2	k_2 , мг/(г×хв)	q_{e2} , мг/г	R^2	
100	ПАН	0,0054	0,55	0,9244	0,0288	9,98	0,9999	9,96
	КН/ПАН	0,0048	0,36	0,7315	0,0387	9,96	0,9999	9,94
200	ПАН	0,0049	1,37	0,9924	0,0115	19,92	0,9999	19,87
	КН/ПАН	0,0049	2,62	0,9244	0,0054	19,92	0,9999	19,81
300	ПАН	0,0035	3,79	0,9908	0,0027	30,02	0,9999	29,79
	КН/ПАН	0,0034	6,43	0,9981	0,0014	29,98	0,9999	29,57
400	ПАН	0,0029	5,54	0,9909	0,0016	39,98	0,9999	39,64
	КН/ПАН	0,0026	14,6	0,9993	0,0005	38,77	0,9997	37,61
500	ПАН	0,0019	9,56	0,9811	0,0008	49,70	0,9996	49,19
	КН/ПАН	0,0028	20,7	0,9994	0,0003	47,76	0,9989	46,01

Кінетична модель псевдо-першого порядку припускає, що процес адсорбції відбувається як фізична адсорбція, тоді як кінетична модель псевдо-другого порядку припускає, що процес визначається хімічною адсорбцією. Значення параметрів внутрішньочастинкової дифузії Cr(VI) у процесі адсорбції зразками ПАН та КН/ПАН (табл. 2) свідчать про наявність цього процесу, який, очевидно, наявний у другій і третій стадії перебігу адсорбції.

Таблиця 2

Параметри внутрішньочастинкової дифузії Cr(VI)

Table 2

Parameters of intraparticle diffusion of Cr(VI)

C_0 , мг/л	Зразок	Внутрішньочастинкова дифузія		
		k_i , мг/(г×хв ^{1/2})	C_i , мг/г	R^2
100	ПАН	0,0128	9,53	0,7825
	КН/ПАН	0,0084	9,65	0,7769
200	ПАН	0,0362	18,70	0,7234
	КН/ПАН	0,0637	17,68	0,8114
300	ПАН	0,1054	26,18	0,8272
	КН/ПАН	0,1699	23,59	0,8974
400	ПАН	0,1546	34,17	0,9028
	КН/ПАН	0,4090	22,77	0,9529
500	ПАН	0,2947	38,38	0,9366
	КН/ПАН	0,5634	25,70	0,9458

Як показано в [33, 37], наявність іонів SO_4^{2-} не перешкоджає процесу видалення та адсорбції Cr(VI) . Висока селективність Cr(VI) у випадку наявності інших іонів зумовлена його відновленням до Cr(III) , багатим на електрони поліаніліном, що полегшує подальшу адсорбцію. Крім того, іон SO_4^{2-} є слабким окиснювачем і не відновлюється поліаніліном [37].

3.3. Аналіз ізотерм адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН

Для визначення механізму процесу адсорбції Cr(VI) використовували дві найпоширеніші моделі ізотерм, а саме рівняння Ленгмюра та рівняння Фрейндліха, а також використано менш поширене рівняння ізотерми Тьомкіна [28, 33–36].

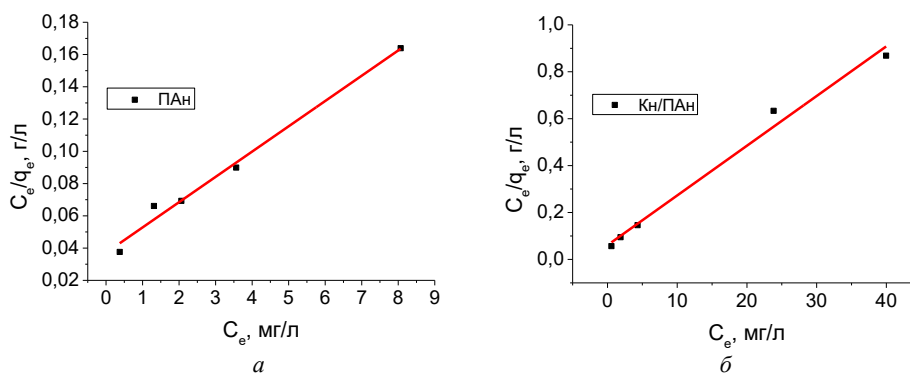


Рис. 3. Ізотерми Ленгмюрівської адсорбції Cr(VI) зразками: *a* – ПАН; *б* – Кн/ПАН
Fig. 3. Langmuir adsorption isotherms of Cr(VI) by samples: *a* – PAn; *b* – Kn/PAn

Розраховані за цими моделями параметри адсорбції наведено в табл. 3.

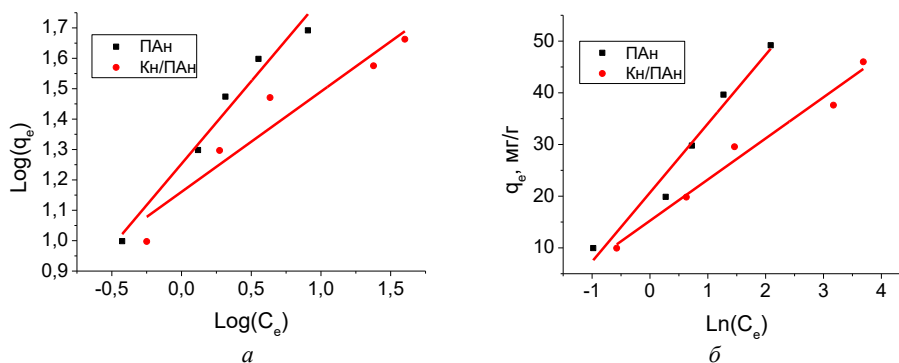


Рис. 4. Ізотерми адсорбції зразками ПАН та Кн/ПАН: *a* – Фрейндліха; *б* – Тьомкіна
Fig. 4. Adsorption isotherms by PAn and Kn/PAn samples: *a* – Freundlich; *b* – Temkin

Як бачимо з даних табл. 3, ізотерма Ленгмюра краще описує експериментальні дані, ніж ізотерма Фрейндліха та ізотерма Тьомкіна в досліджуваному діапазоні концентрацій Cr(VI) .

Таблиця 3

Параметри ізотерм адсорбції Cr(VI) ПАН та Кн/ПАН, розраховані за лінеаризованим рівнянням Ленгмюра, Фрейндліха та Тьомкіна

Table 3

Parameters of Cr(VI) adsorption isotherms on PAn and Kn/PAn, calculated using the linearized Langmuir, Freundlich and Temkin equations

Зразок	Ленгмюр				Фрейндліх			Тьомкін		
	q_m , мг/г	b , л/мг	R^2	R_L , л/мг	K_f , (мг ¹⁻ⁿ л ⁿ /г)	n	R^2	A_T , л/мг	B_T , Дж/моль	R^2
ПАН	63,77	0,422	0,9839	0,0047	17,90	1,84	0,9629	20,69	13,34	0,9584
Кн/ПАН	47,19	0,348	0,9842	0,0057	14,47	3,03	0,8989	15,25	7,96	0,9702

Значення параметрів ізотерми Тьомкіна є сумірними зі значеннями, отриманими в [28, 33, 37]. Значення коефіцієнта розподілу (R_L) свідчить про сприятливу адсорбцію Cr(VI) на вибраних адсорбентах.

3.4. ІЧ–ФП спектри зразків до та після сорбції Cr(VI)

Одним із методів розкриття механізму перебігу процесу сорбції оксіаніонів Cr(VI) слугує ІЧ–ФП спектроскопія. На рис. 5 зображено ІЧ–ФП спектри зразків ПАН та Кн/ПАН до та після сорбції Cr(VI). Для кращої наглядності спектри на рис. 5 зміщено вгору. Однак таке зміщення дещо зменшує інтенсивності характеристичних смуг. Наявні характеристичні смуги на ІЧ–ФП спектрах ПАН до адсорбції (рис. 5, *а*, крива 1) за: 3 201; 1 557; 1 441; 1 281; 1 234; 1 117 та 792 см⁻¹ властиві для структури ПАН [30, 38]. Ці самі смуги за: 3 225; 1 569; 1 471; 1 284; 1 255; 1 118 та 784 см⁻¹ тільки зі зміщенням на ~10 см⁻¹ простежуються і в ІЧ–ФП спектрі композита Кн/ПАН (рис. 5, *б*, крива 1). Крім наведених вище смуг, у ІЧ–ФП спектрах Кн/ПАН наявні смуги поглинання за 3 667 та 3 618 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням –ОН груп каолініту, а смуга за 1 078 см⁻¹ належить до валентних коливань Si–O. Сильні смуги поглинання за 902 і 540 см⁻¹ свідчать про частоти викривлення –ОН і Si–O [28]. Для ІЧ–ФП спектра зразка Кн/ПАН також властива характеристична смуга за ~980 см⁻¹, яка відповідає поглинанню Si–O–Al. Зміщення характеристичних смуг ПАН у бік вищих значень хвильових чисел (рис. 5, *б*, криві 2–6) свідчить про сильну взаємодію між компонентами композита завдяки утворенню Н-зв'язку. Відповідність смуг певним групам атомів у зразках детально описано в [38–40]. Широка інтенсивна смуга в межах 1 185–835 см⁻¹ в ІЧ–ФП спектрах зразків містить характеристичну смугу (плече) ПАН за ~1 117 см⁻¹, смугу поглинання SO₄²⁻ як кислоти–допанта за ~990 см⁻¹, а в спектрах композита ще й смуги, властиві для Кн [41, 42].

Як бачимо з рис. 5, криві 2–6, ІЧ–ФП спектри зразків після адсорбції відрізняються від спектрів вихідних зразків (рис. 5, криві 1), що зумовлено впливом адсорбованого хрому на молекулярну структуру ПАН у зразках адсорбентів.

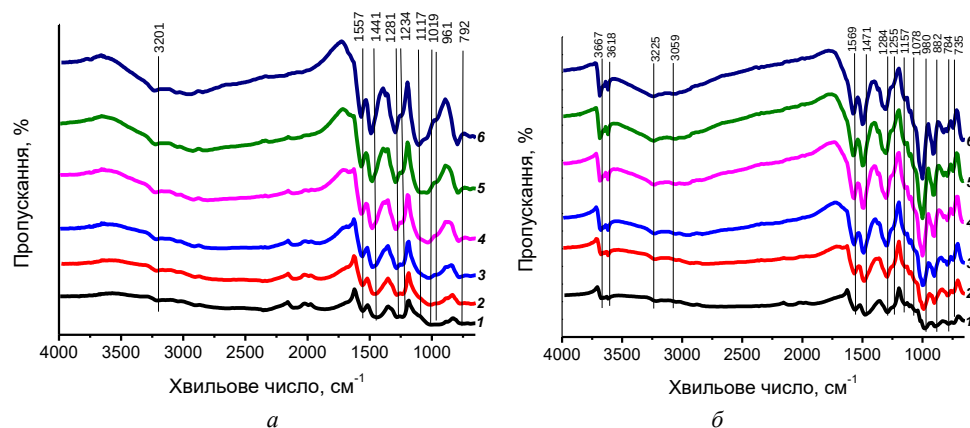


Рис. 5. ІЧ–ФП спектри зразків: *a* – ПАН; *б* – Кн/ПАН. 1 – до адсорбції; 2–6 після адсорбції Cr(VI).

Концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л: 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400; 6 – 500

Fig. 5. FT–IR spectra of samples: *a* – PAN; *b* – Kn/PAN. 1 – before adsorption;

2–6 after adsorption of Cr(VI).

Concentrations of Cr(VI) in the initial solutions, mg/L: 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400; 6 – 500

Широка смуга в межах $3\,600\text{--}1\,640\text{ cm}^{-1}$, наявна в ІЧ–ФП спектрах (рис. 5, крива 1), зумовлена ефектом протонування макромолекул ПАН кислотою-допантом (H_2SO_4) і є ознакою електропровідності ПАН [28, 30]. Зі збільшенням концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах інтенсивність цієї смуги зменшується (рис. 5, криві 2–6). Після сорбції Cr зразком ПАН смуга (плече) адсорбції за $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ і зразком Кн/ПАН за 882 cm^{-1} відповідає валентним коливанням групи Cr–O, що означає, що Cr(VI) адсорбувався на поверхнях ПАН та Кн/ПАН у вигляді Cr(III), очевидно, шляхом поверхневого комплексоутворення [43].

Зміщення характеристичних смуг ПАН у бік вищих значень хвильових чисел свідчить про сильну взаємодію між частинками Cr та адсорбентом. Відносне зменшення інтенсивності смуги за $\sim 1\,557\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає валентному коливанню хіноїдного (Q) циклу як у спектрі зразка ПАН, так і в спектрі зразка Кн/ПАН (смуга за $\sim 1\,569\text{ cm}^{-1}$) стосовно смуги бензеноїдного (B) циклу за $\sim 1\,441\text{ cm}^{-1}$ (рис. 5, криві 2–6), засвідчує про часткове окиснення емеральдину до перніграніліну. Окиснення $-\text{NH}-$ до $=\text{N}-$ оксіаніоном Cr(VI) генерує Cr(III), який має сильну спорідненість до аміногруп [38] і міцно комплексується макромолекулами ПАН, що запобігає його подальшому викиду у навколишнє середовище. Зі збільшенням концентрації розчинів Cr(VI) простежується зменшення інтенсивності смуги (плеча) за $\sim 1\,234\text{ cm}^{-1}$ у спектрі ПАН та $\sim 1\,255\text{ cm}^{-1}$ у спектрі Кн/ПАН, що свідчить про часткове депротонування ПАН [44]. Механізм адсорбції Cr(VI) поліаніліном, допованим H_2SO_4 , за pH 5–6 може, зважаючи на розмір іона SO_4^{2-} , відбуватися частково через процес аніонного обміну SO_4^{2-} на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [44].

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

На рис. 6 наведено результати СЕМ–ЕДХС дослідження зразка каоліну до адсорбції Cr(VI). Як бачимо з рис. 6, *а*, Кн є кристалічною речовиною [30], розподіл складових елементів Кн на загальній КЕ (рис. 6, *б*) є практично рівномірним, а основними складовими елементами зразка Кн (рис. 6, *в*) є кисень (O), алюміній (Al) і сіліцій (Si) [12–15]. У складі зразка Кн наявні незначні кількості домішок TiO₂ та K₂O [14] 0,6 та 0,4 %, відповідно.

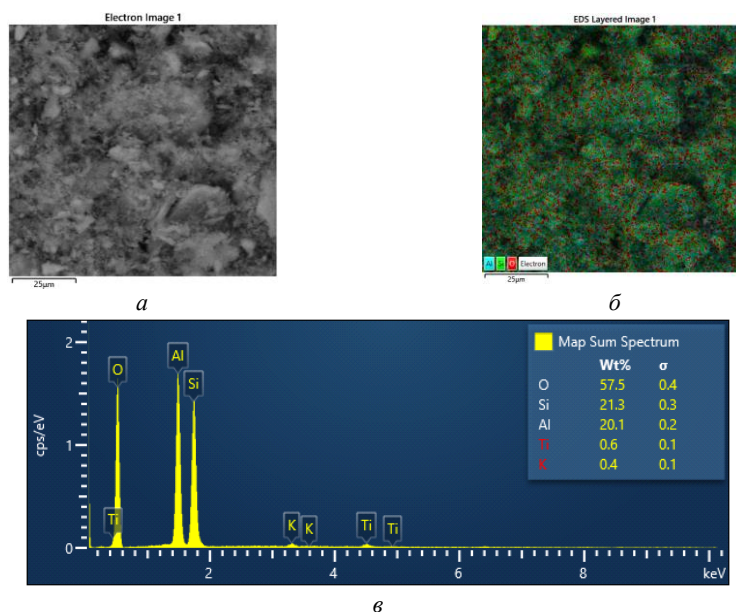


Рис. 6. СЕМ-зображення (*а*), загальна елементна карта (*б*) і ЕДХ спектр (*в*) зразка Кн до адсорбції

Fig. 6. SEM-image (*a*), total elemental map (*b*) and EDX spectrum (*c*) of the Kn sample before adsorption

На рис. 7 наведено результати СЕМ–ЕДХС дослідження зразка ПАН до адсорбції оксіаніонів Cr(VI), а саме Cr₂O₇²⁻. СЕМ–зображення ПАН (рис. 7, *а*) свідчить про аморфну, типово наносферну морфологію частинок ПАН, які агрегуються разом у мікросферні структури, подібні до морфології, про яку повідомлялося в [45].

Як бачимо з рис. 7, *б*, розподіл елементів на загальній КЕ є практично рівномірним, а основними складовими елементами зразка (рис. 7, *в*) є карбон (C), сульфур (S), кисень (O) і нітроген (N). Сульфур та кисень, наявні у зразку ПАН, підтверджують його допований H₂SO₄ стан – емеральдинову сіль.

Результати СЕМ–ЕДХС дослідження зразка Кн/ПАН до адсорбції Cr(VI) наведено на рис. 8.

Як бачимо з рис. 8, *а*, зразок композита є аморфно-кристалічним, розподіл складових елементів композита на загальній КЕ (рис. 8, *б*) є практично рівномірним, а основними складовими елементами зразка Кн/ПАН (рис. 8, *в*) є елементи, властиві для каоліну та поліаніліну.

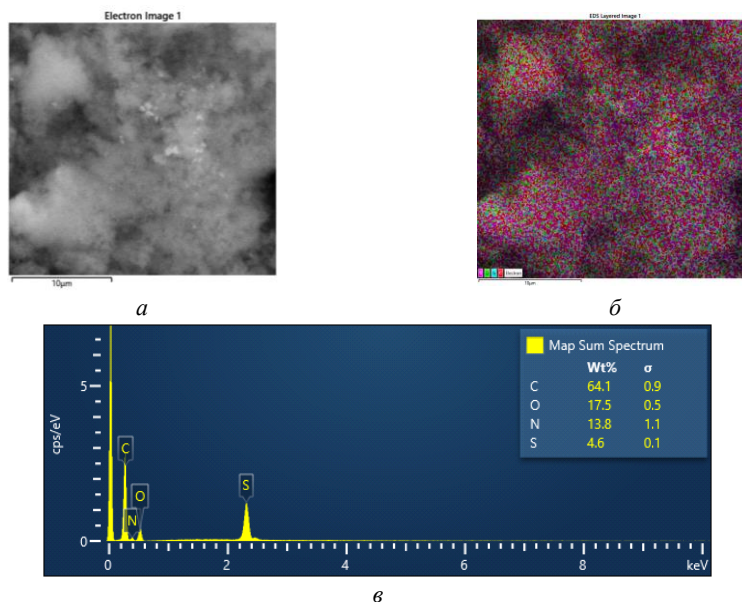


Рис. 7. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б) і ЕДХ спектр (в) зразка ПАн до адсорбції
 Fig. 7. SEM-image (a), total elemental map (b) and EDX spectrum (c) of the PAn sample before adsorption

На рис. 9 та 10 наведено, як приклад, результати СЕМ–ЕДХС дослідження зразка ПАн та Кн/ПАн після адсорбції Cr(VI) із розчину з концентрацією 300 мг/л.

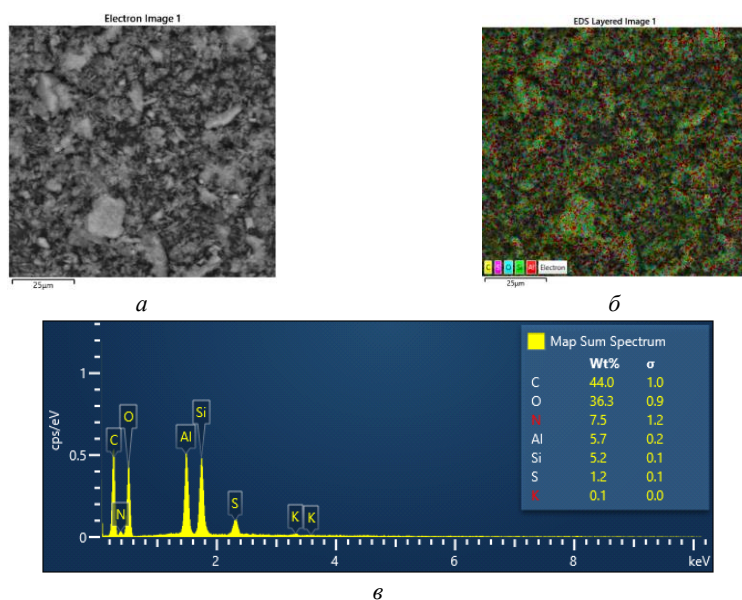


Рис. 8. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б) і ЕДХ спектр (в) зразка Кн/ПАн до адсорбції
 Fig. 8. SEM-image (a), total elemental map (b) and EDX spectrum (c) of the Kn/PAn sample before adsorption

Як бачимо з рис. 10, *a*, каолін є кристалічною речовиною з практично рівномірним розподілом складових елементів Кн на загальній КЕ (рис. 10, *б*).

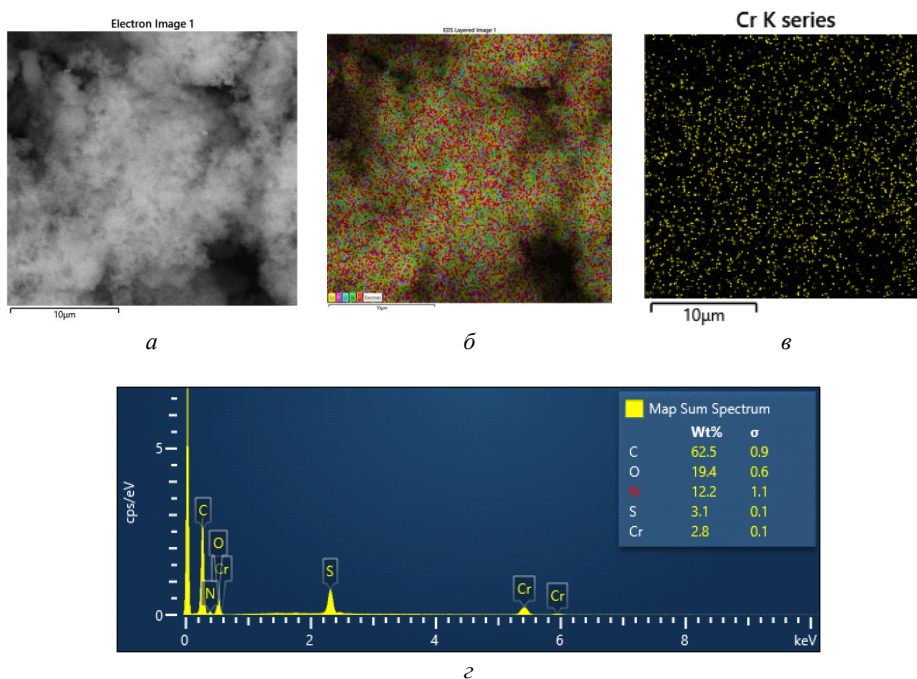


Рис. 9. СЕМ-зображення (*a*), загальна елементна карта (*б*), карта Cr (*в*) і ЕДХ спектр (*г*) зразка ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л
Fig. 9. SEM-image (*a*), total element map (*b*), Cr map (*c*) and EDX spectrum (*d*) of the PAn sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/L

Інтенсивність та насиченість поверхні зразка хромом з рівномірним його розподілом (рис. 10, *в*) є підтвердженням високої ефективності адсорбції зразка Кн/ПАН.

Як бачимо з рис. 9, *г* і 10, *г*, на ЕДХ спектрах після адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Кн/ПАН наявні три додаткові піки хрому за 0,5 і 5,4 кеВ (CrK α) і 6 кеВ (CrK β), що підтверджує приєднання хрому, очевидно, в стані Cr(III) і, частково, в стані Cr(VI) [43–45] поверхнею зразків адсорбентів. Підтвердженням цьому є практична відсутність хрому у промивних водах після адсорбції [31, 32].

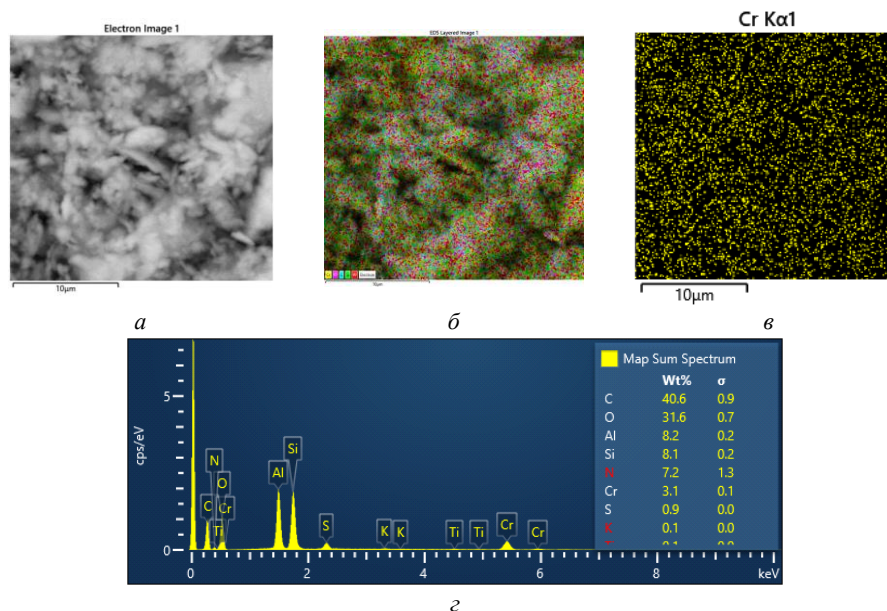


Рис. 10. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), карта Cr (в) і ЕДХ спектр (г) зразка Кн/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л

Fig. 10. SEM-image (a), total elemental map (b), Cr map (c) and EDX spectrum (d) of the Kn/PAN sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/L

3.6. X-променево-флуоресцентний аналіз адсорбентів

Підтвердження наявності хрому в зразках після адсорбції проводили за допомогою ХПФА [31]. Як бачимо з табл. 4, відносний вміст хрому в зразках ПАН та Кн/ПАН після адсорбції збільшується, а вміст сульфору зменшується зі збільшенням вихідних концентрацій розчинів Cr(VI). Значно менші відносні значення вмістів Cr та S у зразку композита зумовлені значно меншим відносним вмістом ПАН та наявністю вмісту каоліну (табл. 4).

Таблиця 4

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

Table 4

Results of X-ray fluorescence analysis of PAN and Kn/PAN samples after Cr(VI) adsorption

Концентрація Cr(VI) в розчинах, мг/л	Зразок ПАН		Зразок Кн/ПАН	
	Вміст Cr, %	Вміст S, %	Вміст Cr, %	Вміст S, %
100	46,870±0,317	52,981±0,142	15,898±0,138	12,183±0,063
200	68,977±0,200	30,924±0,090	31,862±0,136	7,419±0,040
300	82,450±0,133	17,469±0,052	46,620±0,136	4,675±0,028
400	87,297±0,107	12,630±0,039	49,694±0,139	3,557±0,025
500	90,745±0,090	9,179±0,030	56,819±0,128	2,344±0,018

Зменшення вмісту сульфуру може частково відбуватися завдяки іонному обміну SO_4^{2-} на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Зразки сухих адсорбентів містять Cr, очевидно, переважно у вигляді Cr(III), який добре зв'язується макромолекулами поліаніліну.

4. Висновки

Дослідження ефективності видалення та адсорбції Cr(VI) зразками ПАН і Кн/ПАН за концентрацій вихідних розчинів 100–500 мг/л показало, що ПАН і Кн/ПАН проявляють добрі адсорбційні властивості. Процес активного видалення та адсорбції триває приблизно 360 хв.

Видалення та адсорбція Cr(VI) є тристадійними процесами. Однак кращі адсорбційні властивості проявляються за вихідних концентрацій розчинів Cr(VI) 100–300 мг/л. За концентрацій розчинів 400–500 мг/л простежується зменшення відсотків видалення та значень величин адсорбції на першій стадії процесу як зразком ПАН, так і зразком Кн/ПАН. Упродовж другої і третьої стадії досягається практично 93–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів.

Дослідження кінетики адсорбції оксіаніонів Cr(VI) показало, що кінетика адсорбції добре відповідає кінетичному рівнянню псевдо-другого порядку. Аналіз результатів адсорбції Cr(VI) показав, що рівняння ізотерми Ленгмюра добре описує цей процес. Значення адсорбційних ємностей зразків, розрахованих за рівнянням ізотерми Ленгмюра, є близькими 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 швидкість стадією є як процеси дифузії з розчину до поверхні частинок адсорбенту, так і дифузія в плівку (шар) ПАН, осадженому на поверхню частинок каоліну. Адсорбований Cr(VI) відновлюється емеральдиною сіллю ПАН до Cr(III), який міцно зв'язується макромолекулами ПАН шляхом комплексування, що запобігає його викиду в навколишнє середовище. Причому ПАН окиснюється до перніграніліну.

Частинки каоліну, використовувані у дослідженні, слугували матрицями-носіями поліаніліну як адсорбенту для Cr(VI) та комплексоутворювача для утвореного Cr(III).

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 (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. Taghizadeh A., Taghizadeh M., Jouyandeh M. et al. Conductive polymers in water treatment: A review // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 312. P. 113447. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>
2. Qasem N. A., Mohammed R. H., Lawal D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical Review // NPJ Clean. Water. 2021. Vol. 4. P. 36. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

3. *Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z.* et al. Toxic mechanisms of five heavy metals: Mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic // *Front. Pharmacol.* 2021. Vol. 12. P. 227. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>
4. *Raji Z., Karim A., Karam A., Khalloufi S.* Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review // *Waste.* 2023. Vol. 1. P. 775–805. DOI: <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
5. *Zlati M. L., Georgescu L. P., Iticescu C.* et al. New approach to modelling the impact of heavy metals on the European Union's water resources // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2022. Vol. 20. P. 45. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph20010045>
6. *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>
7. *Khan M., Almesfer M., Elkhaleefa A.* et al. Conductive polymers and their nanocomposites as adsorbents in environmental applications // *Polymers.* 2021. Vol. 13, Iss. 21. P. 3810. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13213810>
8. *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).
9. *Uddin M. K.* A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 308. P. 438–462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
10. *Gupta S. S., Bhattacharyya K. G.* Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, Iss. 19. P. 6698–6723. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CP40093F>
11. *Otunola B. O., Ololade O. O.* A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes // *Environ. Technol. Innov.* 2020. Vol. 18. P. 100692. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>
12. *Cheng Y., Xing J., Bu C.* et al. Dehydroxylation and structural distortion of kaolinite as a high temperature sorbent in the furnace // *Minerals.* 2019. Vol. 9, Iss. 10. P. 1–18. DOI: <https://doi.org/10.3390/min9100587>
13. *Murray H. H.* Chapter 2. Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties // *Dev. Clay Sci.* 2006. Vol. 2. P. 7–31. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2)
14. *Rouibah K., Ferkous H., Abdessalam-Hassan M.* et al. Exploring the Efficiency of Algerian Kaolinite Clay in the Adsorption of Cr(III) from Aqueous Solutions: Experimental and Computational Insights // *Molecules.* 2024. Vol. 29, Iss. 9. P. 2135. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29092135>
15. *Tehrani-Bagha A. R., Nikkar H., Mahmoodi N. M.* et al. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies // *Desalination.* 2011. Vol. 266, Iss. 1–3. P. 274–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.036>
16. *Li T., Huang X., Wang Q., Yang G.* Adsorption of metal ions at kaolinite surfaces: Ion-specific effects, and impacts of charge source and hydroxide formation // *Appl. Clay Sci.* 2020. Vol. 194. P. 105706. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105706>
17. *Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C.* Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids // *Chemosphere.* 2002. Vol. 48, Iss. 10. P. 1081–1088. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00169-8)

18. Huang Q., Liu M., Deng F. et al. Mussel inspired preparation of amine-functionalized Kaolin for effective removal of heavy metal ions // *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 181. P. 116–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.041>
19. Dawodu F. A., Akpomie K. G. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution unto a Nigerian kaolinite clay // *J. Mater. Res. Technol.* 2014. Vol. 3, Iss. 2. P. 129–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.002>
20. Bounab N. A., Boukhalfa C., Reinert L., Duclaux L. Characterization of Cr(III) interaction with kaolinite – Effect of the presence of Cr(VI) // *ASN.* 2021. Vol. 8, No. 3. P. 10–20. DOI: <https://doi.org/10.2478/asn-2021-0024>
21. Kwak S., Yoo J.-C., Moon D. H., Baek K. Role of clay minerals on reduction of Cr(VI) // *Geoderma.* 2018. Vol. 312. P. 1–5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.001>
22. Kabdaşlı, I., Tünay O. Hexavalent Chromium Removal from Water and Wastewaters by Electrochemical Processes: Review // *Molecules.* 2023. Vol. 28. P. 2411. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28052411>
23. Szewczuk-Karpisz K., Fijalkowska G., Wiśniewska M., Wójcik G. Chromium(VI) reduction and accumulation on the kaolinite surface in the presence of cationic soil flocculant // *J. Soils Sediment.* 2020. Vol. 20. P. 3688–3693. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02677-1>
24. Turan P., Doğan M., Alkan M. Uptake of Trivalent Chromium Ions from Aqueous Solutions Using Kaolinite // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 148. P. 56–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.007>
25. Mustapha S., Ndamitso M. M., Abdulkareem A. S. et al. Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater // *Hellion.* 2019. Vol. 5, Iss. 11. P. e02923. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02923>
26. El-Rabiei M. M., El-Hafeez A., Ghada M. Kaolin and Their Application in Removing Heavy Metals Ions from Real Municipal Wastewater // *Labyrinth Fayoum J. Sci. Interdiscip. Stud.* 2023. Vol. 1. P. 17–22. DOI: <https://doi.org/10.21608/ifsis.2023.230083.1039>
27. Lasheen M. R., El-Sherif I. Y., Sabry D. Y. et al. Adsorption of heavy metals from aqueous solution by magnetite nanoparticles and magnetite-kaolinite nanocomposite: equilibrium, isotherm and kinetic study // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, Iss. 37. P. 17421–17429. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085446>
28. Fida H., Guo S., Zhang G. Preparation and characterization of bifunctional Ti-Fe kaolinite composite for Cr(VI) removal // *J. Colloid Interf. Sci.* 2014. Vol. 442. P. 30–38. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.023>
29. Jadoun S., Fuentes J. P., Urbano B. F., Yáñez J. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11, Iss. 1. P. 109226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226>
30. 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>
31. 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>
32. Sydorko M., Yatsyshyn M., Zelinskiy A. et al. Comparison of adsorption properties of polyaniline and zeolite/polyaniline composite with respect to Cr(VI) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2024. Iss. 65. P. 244–263. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.244>

33. Zhang R. Ma H., Wang B. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using Polyaniline Doped with Sulfuric Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, Iss. 20. P. 9998–10004. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie1008794>
34. Piri S., Zanjani Z. A., Piri F. et al. Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study // *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2016. Vol. 14, Iss. 1. P. 20. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40201-016-0261-z>
35. Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. I., Adebowale K. O., Ofomaja A. E. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay // *Colloids Surf., A*. 2007. Vol. 292, Iss. 2–3. P. 202–211. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.02>
36. Ashour E. A., Tony M. A. Eco-friendly removal of hexavalent chromium from aqueous solution using natural clay mineral: activation and modification effects // *SN Appl. Sci.* 2020. Vol. 2, Iss. 12. P. 2042. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03873-x>
37. Kohila N., Subramaniam P. Removal of Cr(VI) using polyaniline based Sn(IV), Ce(IV) and Bi(III) iodonmolybdate hybrid ion exchangers: Mechanistic and comparative study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8, Iss. 5. P. 104376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104376>
38. Yuan X., Li J., Luo L. et al. Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 388. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15020388>
39. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environ.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
40. Nesterivska S., Makogon V., Yatsyshyn M. et al. Properties of the composites made of glauconite and polyaniline in aqueous solutions of phosphoric acid // *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14, No. 4. P. 487–495. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.487>
41. Boudjelida S., Li X., Djellali S. et al. Synthesis and Characterization of Polyaniline Emeraldine Salt (PANI-ES) Colloids Using Potato Starch as a Stabilizer to Enhance the Physicochemical Properties and Processability // *Materials*. 2024. Vol. 17. P. 2941. DOI: <https://doi.org/10.3390/17122941>
42. Sydorko M., Nesteriv'ska S., Yatsyshyn M. et al. Properties of natural mineral/polyaniline composites doped by sulfuric acid // *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2020. Vol. 61, Pt. 2. P. 321–333. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.321>
43. Chen Z., Wei B., Yang S. et al. Synthesis of PANI/AlOOH composite for Cr(VI) adsorption and reduction from aqueous solutions // *Chem. Select.* 2019. Vol. 4, Iss. 8. P. 2352–2362. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.201803898>
44. Zhou T., Li C., Jin H. et al. Effective Adsorption/Reduction of Cr(VI) Oxyanion by Halloysite@Polyaniline Hybrid Nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, Iss. 7. P. 6030–6043. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14079>
45. Al-Odayni A.-B., Alsubaie F. S., Saeed W. S. Nitrogen-Rich Polyaniline-Based Activated Carbon for Water Treatment: Adsorption Kinetics of Anionic Dye Methyl Orange // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 806. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15040806>

**ADSORPTION REMOVAL OF Cr(VI) OXYANIONS
BY KAOLINE/POLYANILINE COMPOSITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS****M. Sydorko^{1*}, Yu. Stetsiv¹, M. Yatsyshyn¹, N. Dumanchuk²,
I. Marchuk¹, O. Reshetnyak¹**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
*e-mail: Mariia.Sydorko@lnu.edu.ua;*²*Lviv Medical Institute,
Polishchuka Str., 76, 79015 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

Polyaniline (PAn) and kaolin/polyaniline (Kn/PAn) composite samples were investigated for the adsorptive removal of Cr(VI) from model aqueous solutions. PAn and Kn/PAn samples were synthesized in 1 M aqueous H₂SO₄ solution by chemical oxidation of aniline. Comparative adsorption studies of Kn/PAn and PAn samples were carried out in relation to Cr(VI) solutions in distilled water in the oxyanion concentration range of 100–500 mg/L.

It is shown that the process of removal and adsorption of Cr(VI) is a three-stage process and depends on the initial concentration of Cr(VI) in the solutions. The removal of Cr(VI) in the first stage of the process proceeds quickly, while in the second stage it is much slower, which also depends on the concentration of Cr(VI) in the initial solutions. The percentage of removal and adsorption in the first stage is greater than the same parameters in the second and three stage. The total percentage of removal of Cr(VI) depends on the concentration of ions in the initial solutions.

The study of the kinetics of the adsorption process of Cr(VI) oxyanions showed that the adsorption kinetics is well described by a pseudo-second-order kinetic equation, and the adsorption better corresponds to the Langmuir isotherm model.

To study the adsorption of Cr(VI) by PAn and Kn/PAn samples, the following methods were used: electron spectroscopy (ES); scanning electron microscopy (SEM); energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX); chemical element mapping (CE) and infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR).

The kaolin particles used in the study served simultaneously as matrix carriers for polyaniline as an adsorbent for Cr(VI) and a complexing agent for Cr(III). The combination of polyaniline with polydisperse kaolin provided a synergistic effect on the detoxification of Cr(VI) from model aqueous solutions.

Keywords: kaoline, polyaniline, kaoline/polyaniline, chromium, adsorption.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024
Прийнята до друку 21.01.2025