

Фізична хімія

УДК 4.023.2:722.5: 547. 551

СОРБЦІЯ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ КОМПОЗИТАМИ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН ІЗ МОДЕЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

М. Сидорко^{1*} , Ю. Стеців¹ , М. Яцишин¹ , Н. Думанчук^{2*} , О. Решетняк¹ 

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
*e-mail: sydorkomaria98@gmail.com;

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

Досліджено сорбцію Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) за різного масового співвідношення Гл : ПАН (1:1; 2:1; 3:1; 4:1 і 5:1). Отримано результати порівняно з результатами адсорбційного видалення Cr(VI) зразком ПАН. Композити Гл/ПАН отримували одностадійним синтезом *in situ* окисненням аніліну амонійпероксодисульфатом у водних розчинах H_2SO_4 за наявності полідисперсного глауконіту. Подібно синтезували зразок поліаніліну (ПАН), тільки без Гл.

Адсорбційні дослідження Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів Гл/ПАН за різного співвідношення Гл:ПАН продемонстрували, що в розрахунку на ПАН адсорбційна ємність всіх зразків є приблизно однакова і практично відповідає адсорбційній ємності зразка “чистого” ПАН.

За результатами адсорбційних досліджень виявлено, що адсорбція добре описується рівнянням ізотерми Ленгмюра, кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку, а лімітуючою стадією процесу є внутрічастинкова дифузія. Загалом процес протікає як хемосорбція.

Ключові слова: композити, глауконіт/поліанілін, поліанілін, адсорбція, хром(VI), механізм, кінетика.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.168>

1. Вступ

Вода є одним із основних компонентів біосфери та основою життєдіяльності всього живого. Її якість безпосередньо визначає стан громадського здоров'я. Однак інтенсивне антропогенне навантаження, зростання промислового виробництва та урбанізація призвели до суттєвого збільшення кількості забруднювачів, що потрапляють з різного виду стоків у поверхневі та підземні води [1]. Серед численного переліку забруднювачів природних вод особливе занепокоєння викликають токсичні хімічні сполуки, зокрема важкі метали (ВМ), органічні барвники (ОБ) та ароматичні сполуки (АС), які вирізняються високою стійкістю, біоакмуляцією та важкими наслідками в багатьох випадках для здоров'я людини.

Близько 27 % забруднювачів природних вод становлять ВМ та металоїди, ~20 % – ОБ, і ~15 % – АС [1]. У зв'язку з цим гостро стоїть питання про належне очищення насамперед стічних вод, особливо шкідливих виробництв, та природних вод, які використовують у сфері громадського харчування, та вод, призначених для пиття. Контроль забруднення води є одним із головних завдань програми ООН "2030" щодо досягнення цілей сталого розвитку, що є необхідністю чистої води та санітарії [2].

Одним із важливих методів очищення стічних вод від різного виду забруднювачів є адсорбція. Сьогодні розроблено велику кількість різних адсорбентів з різною вартістю та ефективністю видалення ВМ, ОБ та АС [1, 3–6]. Широкий спектр адсорбентів для очищення вод містить композитні матеріали (КМ), серед яких композити на основі природних глинистих мінералів (ПГМ), мінеральних глин (МГ) та полімерів різної природи [7]. Серед новітніх адсорбентів – нітрогенвмісні полімери різного походження, як, наприклад, поліакриламід [8], поліетиленімін/поліакриламід [9], поліанілін та поліпірол [10], хітозан [11], а також композити на основі полімерів та ПГМ, як-от поліакриламід/монтморилоніт [12], поліанілін/монтморилоніт, поліанілін/монтморилоніт-гідроксилапатит [7], поліанілін/каолін [10], поліанілін/мусковіт [13] та багато ін. [4].

Створення та вивчення композитних матеріалів ПГМ/полімери чи полімери/ПГМ є однією з важливих галузей досліджень у матеріалознавстві та технології [14]. Доступність, економічність, хімічну стабільність, екологічність, простоту переробки та введення ПГМ в матриці полімерів [15] використовують дослідники для створення КМ, які мають широке цільове призначення, серед яких і адсорбенти.

До числа ефективних і економічних адсорбентів належать композити, до складу яких входять ПГМ і поліанілін (ПАН). Такі КМ набули за останні десятиліття широкого застосування в різних галузях, починаючи від електродів для сенсорів і джерел живлення [16], закінчуючи адсорбентами різних забруднювачів навколишнього середовища [10, 17, 18].

Найпоширенішими ПГМ, які використовують як компоненти складних адсорбентів, є шаруваті філосилікати, як, наприклад, каолін, монтморилоніт, бентоніт, галоїзит, гідрослюди (вермикуліт, мусковіт, глауконіт тощо) та ін. ПГМ – складні суміші, які можуть містити декілька мінералів, найчастіше кварц (SiO_2) та невеликі кількості домішок, як-от Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , TiO_2 тощо. Найбільшого вмісту в ПГМ сягають кількості SiO_2 . До числа ПГМ також належить менш поширений у природі глауконіт (Гл) – мінерал шаруватої структури 2:1 (Т–О–Т) [19]. Глауконіт, на відміну від інших ПГМ, містить у значній кількості залізо у двох різних ступенях окиснення Fe^{2+} та Fe^{3+} [19]. Це викликає певну зацікавленість з огляду можливого його впливу на властивості композитів, до складу яких входить поліанілін [20–22] тощо.

Композити, до складу яких входить глауконіт, наприклад Гл/хітозан, застосовують як адсорбенти іонів фтору [23], поліанілін/глауконіт – адсорбент конго червоного [24], глауконіт/поліанілін – адсорбент оксіаніонів Cr(VI) [25, 26], глауконіт/сульфований полістирол – каталізатор крекінгу відпрацьованої оливи [27].

Глауконіт у природі трапляється у вигляді глауконітового піску [19]. Завдяки наявності заліза в Гл його неважко очистити від SiO_2 [28]. Очищений Гл містить значні кількості заліза і може бути більш ефективним компонентом КМ [21, 22, 28].

Однак часто Гл використовують без очистки від SiO_2 [26, 29, 30], що значно здешевлює його застосування.

Для синтезу адсорбентів ПГМ/ПАН чи ПМ/ПАН використовують різні співвідношення ПГМ:ПАН чи ПМ:ПАН. Дослідження адсорбційних властивостей та визначення параметрів адсорбції проводять з розрахунку маси адсорбенту. Однак композитні адсорбенти, синтезовані за різних умов, містять сформовані на поверхні нано- та мікродисперсних порошків шари поліаніліну з різною морфологією частинок полімеру. З метою визначення оптимального співвідношення компонентів у композитах Гл/ПАН, яке б забезпечувало практично 100 % участь частинок ПАН в процесі адсорбції, потрібно дослідити їхню адсорбційну ємність стосовно оксіаніонів Cr(VI) за різних співвідношень Гл:ПАН.

2. Матеріали та методика експерименту

Реактиви та матеріали

Для синтезу ми використовували: перегнаний під вакуумом анілін (Ан); амоній пероксодисульфат (АПС) без перекристалізації (Сфера Сім); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , приготовлений з фіксаналів фірми “Merck”. Розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готували з фіксаналів Черкаського заводу хімічних реактивів. Для синтезу композитів використовували полідисперсний глауконіт родовища Адамівське-2 (Хмельницька обл.) із розміром частинок до 20 мкм і просушений при 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад Гл описано в праці нижче.

Методика синтезу композитів Гл/ПАН (Gl/PAn)

Зразки композитів Гл/ПАН (Gl/PAn) синтезували у водних розчинах 0,5 М H_2SO_4 за методикою [26]. До розчинів Ан додавали: 1,0 або 2,0, або 3,0, або 4,0, або 5,0 г Гл і перемішували магнітною мішалкою впродовж години, додатково диспергували впродовж 10 хв ультразвуком. Наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 і впродовж наступної години додавали прикапуванням до суспензії Гл у розчині Ан та перемішували ще годину. Суспензію зеленого забарвлення залишали на 24 год і промивали дистильованою водою до нейтрального та безбарвного фільтрату, сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С упродовж 24 год, використовували для досліджень. Поліанілін в композитах Гл/ПАН перебував у допованому H_2SO_4 стані в процесі синтезу.

За результатами термогравіметричного дослідження було виявлено, що вміст ПАН в зразку ПАН (100 мг) становить 95 мг (5 мг – H_2O), а в композитах Гл/ПАН є таким: у 100 мг зразка є ПАН, мг: Гл/ПАН (1:1) – 52; Гл/ПАН (2:1) – 32; Гл/ПАН (3:1) – 26; Гл/ПАН (4:1) – 20; Гл/ПАН (5:1) – 17. Усі адсорбційні розрахунки проведено стосовно відповідних мас ПАН. У тексті праці подано назви композитів, наприклад Гл/ПАН (1:1), тощо.

Методи досліджень

Адсорбцію Cr(VI) зразками композитів вивчали за допомогою смуги УФ–В спектра при 350 нм. Концентрації Cr(VI) у розчинах після адсорбції визначали за градуовальною кривою [25]. Для контролю характеру УФ–В спектра криву записували в межах 350–600 нм за допомогою (Cadas 100) [26].

Методика досліджень адсорбційного видалення оксіаніонів Cr(VI)

Адсорбцію Cr(VI) із модельних водних розчинів досліджували в статичних умовах за методикою [25]: наважку (0,1 г) композита Гл/ПАН заливали 50 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ концентрацій (50, 100, 150, 200, 250 мг/л), фіксували час і через певні проміжки часу відбирали, проби вносили в кварцову кювету і фотометрували. Температура досліду становила 20 ± 1 °С. Концентрацію Cr(VI) визначали за градуовальною кривою, а значення адсорбції Cr(VI) (g_e , мг/г) розраховували за рівнянням:

$$g_e = (C_0 - C_e) V / m, \quad (1)$$

де g_e – кількість Cr(VI), адсорбованого за час t , мг/г; C_0 – початкова концентрація Cr(VI), мг/л; C_e – рівноважна концентрація Cr(VI), мг/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбенту, г.

Кінетику сорбції Cr(VI) аналізували за допомогою кінетичних рівнянь реакції псевдо-першого порядку (2) та псевдо-другого порядку (3) та рівняння внутрішньочастинкової дифузії (4) [25, 31, 32]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t, \quad (2)$$

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

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

де t – час сорбції, хв; g_t і g_e – кількість сорбованого Cr(VI) впродовж певного часу (t) та рівноважне значення, мг/г, відповідно; k_1 і k_2 – константи швидкості реакції псевдо-першого та псевдо-другого порядку, $хв^{-1}$ та $г/(мг \cdot хв)$, відповідно;

k_i – константа швидкості моделі внутрішньочастинкової дифузії, $мг/(г \cdot хв^{1/2})$;

C – товщина граничного шару, мг/г.

Механізм перебігу адсорбційного процесу Cr(VI) визначали за допомогою рівнянь ізотерм Ленгмюра (5), Фрейндліха (6) та Тьомкіна (7), а фактор розділення розраховували за рівнянням (8) [31, 32]:

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

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

$$q_e = A_T + B_T \ln C_e, \quad (7)$$

$$R_L = 1/(1 + bC_0), \quad (8)$$

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, $мг/г \cdot (л/мг)^{1/n}$, 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 ($л \cdot г^{-1}$), а B_T – константа ізотерми Тьомкіна. Параметр B_T (рівняння (7)) свідчить про теплоту сорбції ($Дж \cdot моль^{-1}$) [33, 34], C_0 – початкова концентрація адсорбату, мг/л.

Відомо, що ізотерма Ленгмюра описує процес адсорбції як моношарову адсорбцію на гомогенній поверхні адсорбенту, а ізотерма Фрейндліха описує адсорбцію на гетерогенній поверхні, яка може бути багатошаровою [32–35]. Модель ізотерми Тьомкіна використовують для розрахунку зміни теплоти адсорбції, що виникає внаслідок взаємодії між адсорбентом і адсорбованою речовиною [31, 33]. 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.

Контроль за концентрацією Cr(VI) здійснювали за інтенсивністю абсорбційного піку за 350 нм [25].

3. Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 1 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразком ПАН із водних розчинів різних концентрацій. З рис. 1 бачимо, що адсорбція впродовж 1440 хв є тристадійним процесом [26]. Збільшення концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах приводить до збільшення кількості сорбованого Cr(VI) і часу виходу на максимальні значення адсорбційної ємності зразків ПАН.

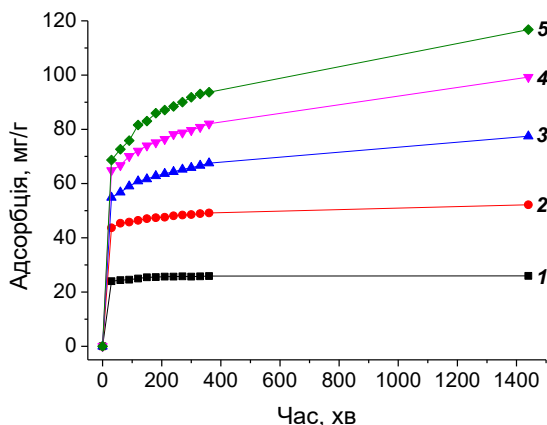


Рис. 1. Кінетика адсорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зразком ПАН із водних розчинів різних початкових концентрацій, мг/л: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250

Fig. 1. Kinetics of adsorption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ by the PAn sample from aqueous solutions of different initial concentrations, mg/L: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250

На рис. 2 зображено ізотерми адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна для сорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зразком ПАН.

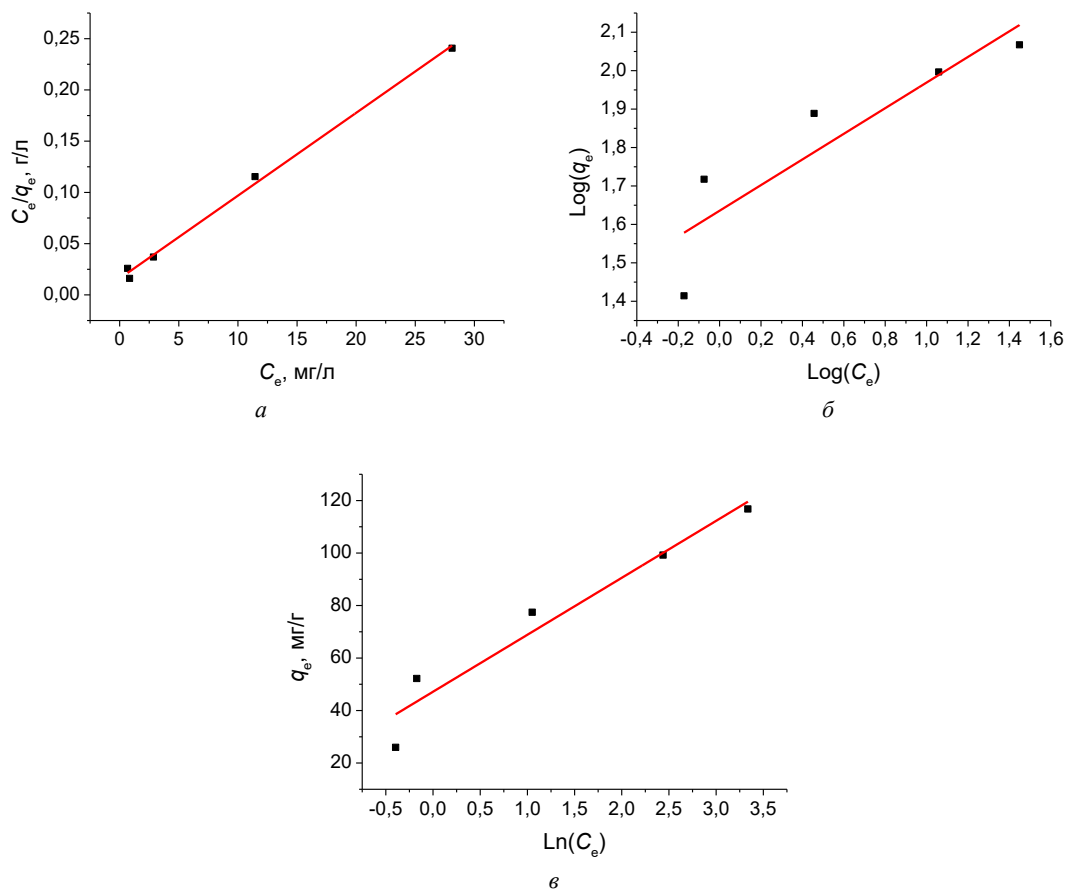


Рис. 2. Ізотерми адсорбції Cr(VI) ПАн: *a* – Ленгмюра;
б – Фрейндліха; *в* – Тьомкіна
 Fig. 2. Adsorption isotherms of Cr(VI) PAn: *a* – Langmuir;
b – Freundlich; *c* – Temkin

Розраховані за експериментальними даними параметри рівнянь ізотерм адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна для зразка ПАн записано до табл. 1. Як бачимо з табл. 1, ізотерма адсорбції Ленгмюра адекватно описує процес адсорбції Cr(VI) зразком ПАн ($R^2 = 0,9954$). Крім того, сорбційна здатність, визначена за рівнянням ізотерми Ленгмюра, добре узгоджується з експериментальними значеннями, що свідчить про моношарову адсорбцію іонів хрому [36]. Ізотерма адсорбції Тьомкіна також добре описує цей процес ($R^2 = 0,9239$). Це означає, що адсорбція Cr(VI) зразком ПАн відповідає хімічній адсорбції [37]. Значення параметра R_L (табл. 1) [37] та константи n рівняння Фрейндліха (табл. 1) є свідченням сприятливої адсорбції і її хемосорбційного характеру [38]. Велике значення константи b (табл. 1) вказує на електростатичне зв'язування іонів хрому поліаніліном [36], очевидно, що це відбувається на початкових стадіях адсорбції.

Таблиця 1

Параметри рівнянь ізотерм Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна та відповідні коефіцієнти кореляції для сорбції Cr(VI) із водних розчинів зразком ПАН

Table 1

Parameters of the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm equations and corresponding correlation coefficients for the sorption of Cr(VI) from aqueous solutions by the PAn sample

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	123,76	0,505	0,9954	0,0381–0,0078	43,22	2,99	0,7489	47,16	21,70	0,9239

*Примітка: Значення R_L , розраховані для різних початкових концентрацій.

Як бачимо з табл. 1, значення R_L є в межах (0,0381÷0,0078), що свідчить про можливість процесу сорбції Cr(VI) зразком ПАН [36].

Визначення кінетичного порядку адсорбції дає змогу стверджувати про механізм адсорбції і підтвердити придатність відповідної ізотерми для опису процесу. Кінетична модель псевдо-першого порядку (рівняння 2) базується на наближенні, що швидкість адсорбції залежить від кількості незайнятих адсорбційних центрів. Кінетика реакції псевдо-другого порядку залежить від концентрації розчиненої речовини, адсорбованої на поверхні адсорбенту, та від кількості, адсорбованої за рівноваги. На рис. 3 зображено криві сорбції Cr(VI) зразком ПАН з розчинів відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та моделі внутрішньочастинкової дифузії, параметри цих моделей записано до табл. 2.

Модель внутрішньочастинкової дифузії (модель Вебера-Морріса) застосовують для визначення того, чи є внутрішньочастинкова дифузія лімітуючою стадією процесу адсорбції (рівняння 4) [39]. Результати розрахунків параметрів внутрішньочастинкової дифузії подано до табл. 2.

Значення параметрів рівняння внутрішньочастинкової дифузії (k_i та C) підтверджують, що цей процес є лімітуючою стадією сорбції Cr(VI) зразком ПАН (табл. 2).

Як бачимо з результатів розрахунків, сорбція оксіаніонів $Cr_2O_7^{2-}$ зразком ПАН добре описується кінетичним рівнянням псевдо-другого порядку ($R^2 \approx 1,0000$). Значення величин адсорбційної ємності, отримані за розрахунками з використанням кінетичного рівняння псевдо-другого порядку (табл. 2), добре узгоджуються з експериментальними результатами (табл. 1).

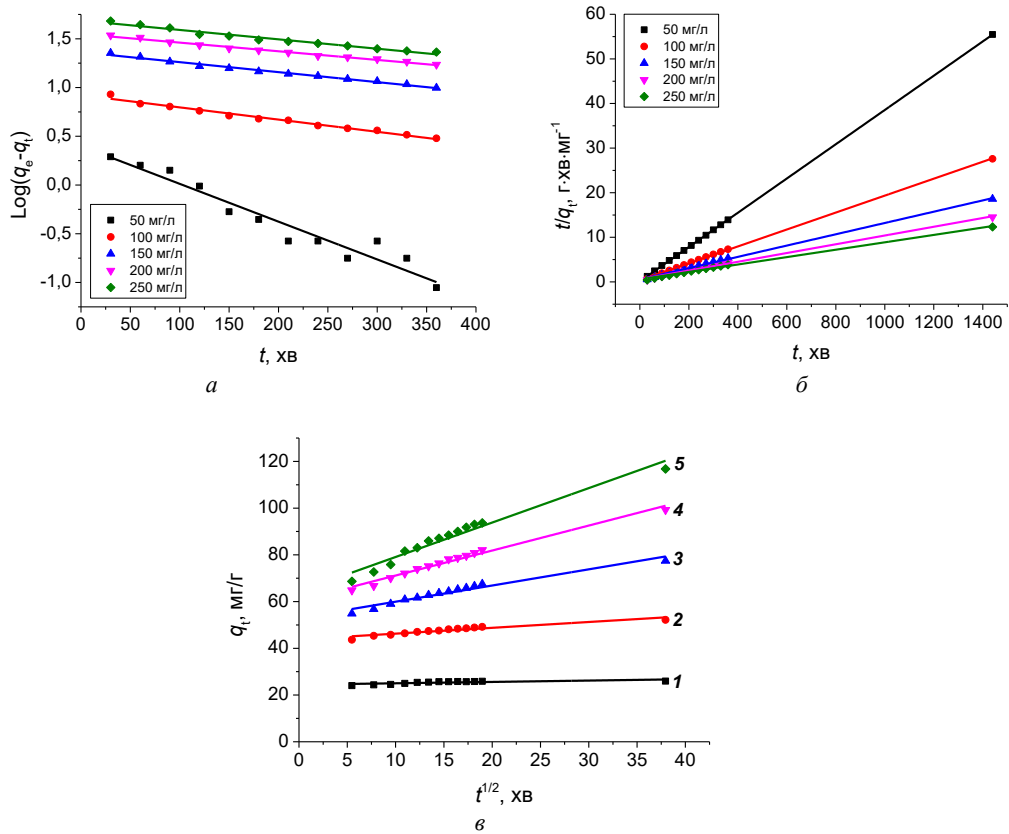


Рис. 3. Криві сорбції Cr(VI) зразком ПАН з розчинів Cr(VI) відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого (а) та псевдо-другого (б) порядків та внутрішньочастинкової дифузії. Концентрації вказано у вставці
 Fig. 3. Sorption curves of Cr(VI) by the PAn sample from Cr(VI) solutions according to the pseudo-first (a) and pseudo-second (b) order kinetic models and interparticle diffusion (c). The concentrations are indicated in the inset

Кінетичні моделі сорбції Cr(VI) зразком ПАН

Таблиця 2

Kinetic models of Cr(VI) sorption by the PAn sample

Table 2

C_0 , мг/л	Псевдо-перший порядок			Псевдо-другий порядок			$q_{\text{експер}}$, мг/г	Модель внутрішньочастинкової дифузії		
	k_1 , хв ⁻¹	q_{e1} , мг/г	R^2	k_2 , мг/(г×хв)	q_{e2} , мг/г	R^2		k_i , мг/(г×хв ^{1/2})	C	R^2
50	0,0089	2,51	0,9359	0,0108	26,03	0,9999	25,96	0,0583	24,45	0,8689
100	0,0029	8,35	0,9805	0,0010	52,63	0,9997	52,19	0,2492	43,79	0,8929
150	0,0023	23,1	0,9868	0,0003	78,99	0,9979	77,44	0,6927	53,03	0,557
200	0,0020	35,5	0,9878	0,0002	101,9	0,9957	99,24	1,0693	60,46	0,9815
250	0,0022	48,7	0,9715	0,0001	120,6	0,9948	116,8	1,4745	64,34	0,9606

На рис. 4 зображено кінетичні криві сорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ композитами Гл/ПАН з розрахунку на масу ПАН у зразках композитів Гл/ПАН.

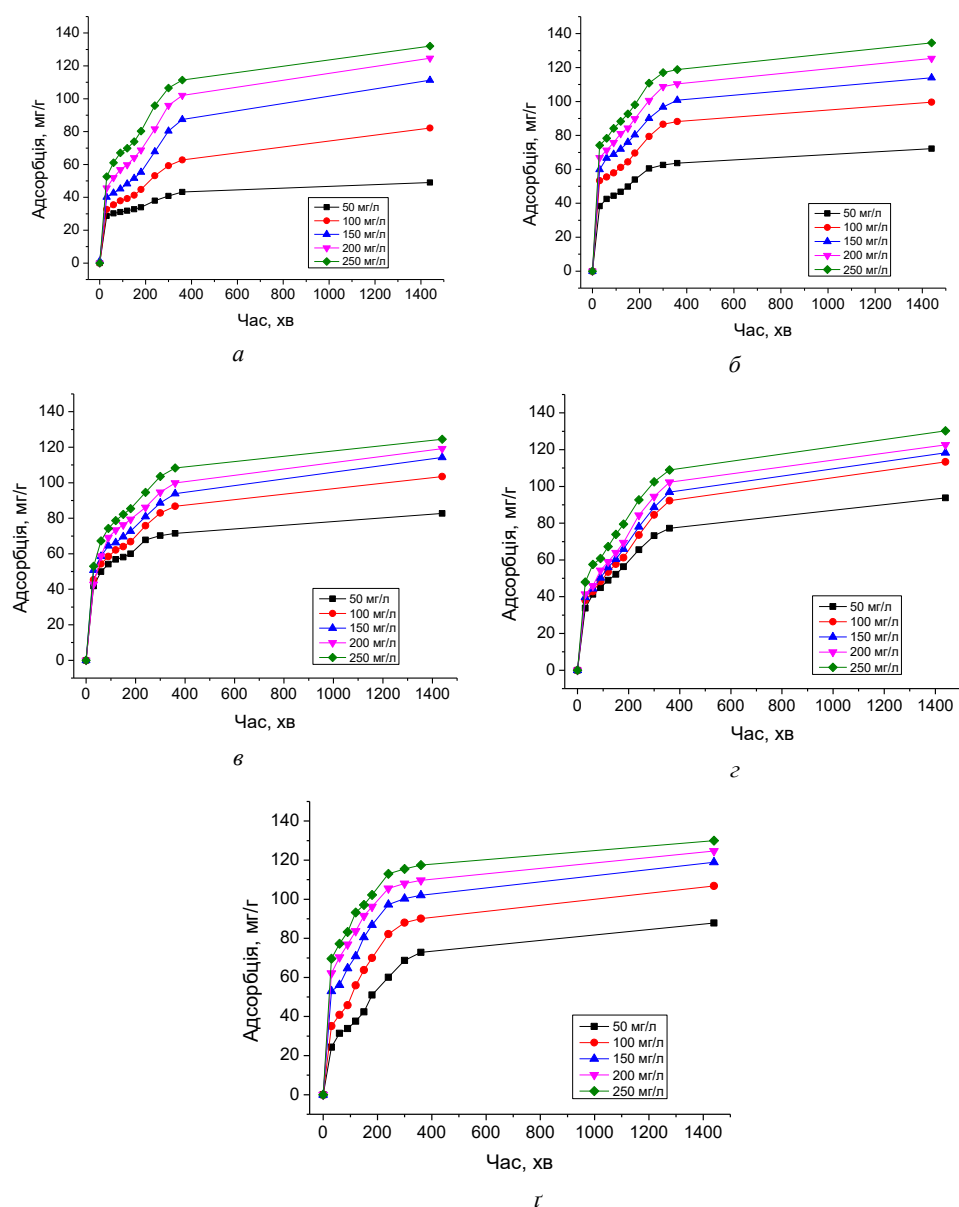


Рис. 4. Адсорбція $\text{Cr}(\text{VI})$ композитами Гл/ПАН за співвідношень Гл:ПАН (г:г):
а – 1:1; б – 2:1; в – 3:1; г – 4:1; д – 5:1.

Концентрації вихідних розчинів вказані у вставці

Fig. 4. Adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ by the Gl/PAN composites at the Gl: PAN ratios (g:g):
a – 1:1; b – 2:1; c – 3:1; d – 4:1; e – 5:1. The concentrations are indicated in the inset

На рис. 5 зображено ізотерми Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна для сорбції $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зразками композитів Гл/ПАН. Параметри цих ізотерм та відповідні коефіцієнти кореляції для сорбції Cr(VI) із водних розчинів зразками Гл/ПАН наведено у табл. 3.

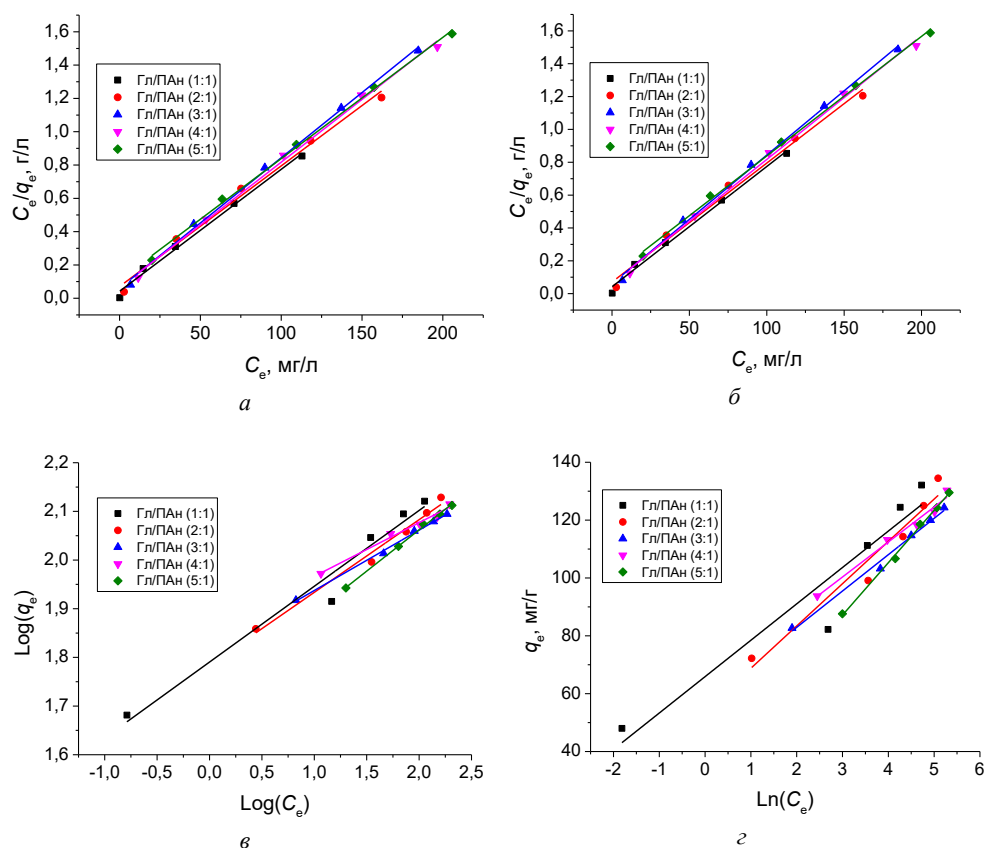


Рис. 5. Ізотерми адсорбції Cr(VI) зразками Гл/ПАН:
 а – Ленгмюра; б – Фрейндліха; в – Тьомкіна
 Fig. 5. Isotherms of Cr(VI) adsorption by GI/PAN samples:
 a – Langmuir; b – Freundlich; c – Temkin

Як бачимо з табл. 3, значення коефіцієнта кореляції (R^2) свідчить про те, що адсорбція Cr(VI) зразками Гл/ПАН відбувається як хемосорбція, подібно, як і у випадку сорбції Cr(VI) зразком ПАН (табл. 2). Значення параметра n рівняння Фрейндліха (табл. 3) демонструє хемосорбцію. Розраховані за експериментальними даними параметри рівнянь ізотерм адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна для зразка ПАН наведено у табл. 3. Як бачимо з табл. 3, ізотерма адсорбції Ленгмюра адекватно описує процес сорбції Cr(VI) зразками Гл/ПАН ($R^2 \approx 0,9962$).

Таблиця 3

Параметри рівнянь ізотерм Ленгмюра, Фрейндліха і Тьомкіна та відповідні коефіцієнти кореляції для сорбції Cr(VI) із водних розчинів зразками Гл/ПАН

Table 3

Parameters of the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm equations and corresponding correlation coefficients for the sorption of Cr(VI) from aqueous solutions by Gl/PAN samples

Зразок	Ленгмюр				Фрейндліх			Тьомкін		
	qm, 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
Гл/ПАН (1:1)	136,61	0,175	0,9913	0,1026– 0,0223	61,72	6,4	0,9582	65,89	12,58	0,8883
Гл/ПАН (2:1)	138,12	0,103	0,9989	0,1626– 0,0374	60,88	6,7	0,9798	54,17	14,62	0,9408
Гл/ПАН (3:1)	127,71	0,129	0,9972	0,1342– 0,0301	65,09	8,1	0,9966	57,81	12,56	0,9887
Гл/ПАН (4:1)	132,63	0,119	0,9960	0,1439– 0,0325	71,84	9,1	0,9828	64,05	12,09	0,9779
Гл/ПАН (5:1)	137,36	0,066	0,9976	0,2326– 0,0571	52,85	5,9	0,9972	32,89	18,09	0,9968

*Примітка: Значення R_L , розраховані для різних початкових концентрацій.

У таблиці наведено значення R_L для концентрації 50 мг/л і для концентрації 250 мг/л.

Крім того, сорбційна здатність, визначена за рівнянням ізотерми Ленгмюра, добре узгоджується з експериментальними значеннями, що свідчить про моношарову адсорбцію іонів хрому [36]. Ізотерма адсорбції Тьомкіна також добре описує цей процес ($R^2=0,9239$). Це означає, що адсорбція Cr(VI) зразками Гл/ПАН відповідає хімічній адсорбції [37]. Значення параметра R_L та константи n рівняння Фрейндліха (табл. 3) демонструють сприятливу сорбцію та її хемосорбційний характер. Велике значення константи b рівняння Ленгмюра (табл. 3) свідчить про електростатичне зв'язування іонів хрому поліаніліном [36], очевидно, що це відбувається на початкових стадіях сорбції. Значення константи рівняння Тьомкіна B_T також засвідчує про сприятливий процес хемосорбції Cr(VI), який відбувається в шарах ПАН, нанесеного на поверхню полідисперсного глауконіту.

На рис. 6 та 7 зображено криві сорбції Cr(VI) з розчинів зразками Гл/ПАН відповідно до кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків.

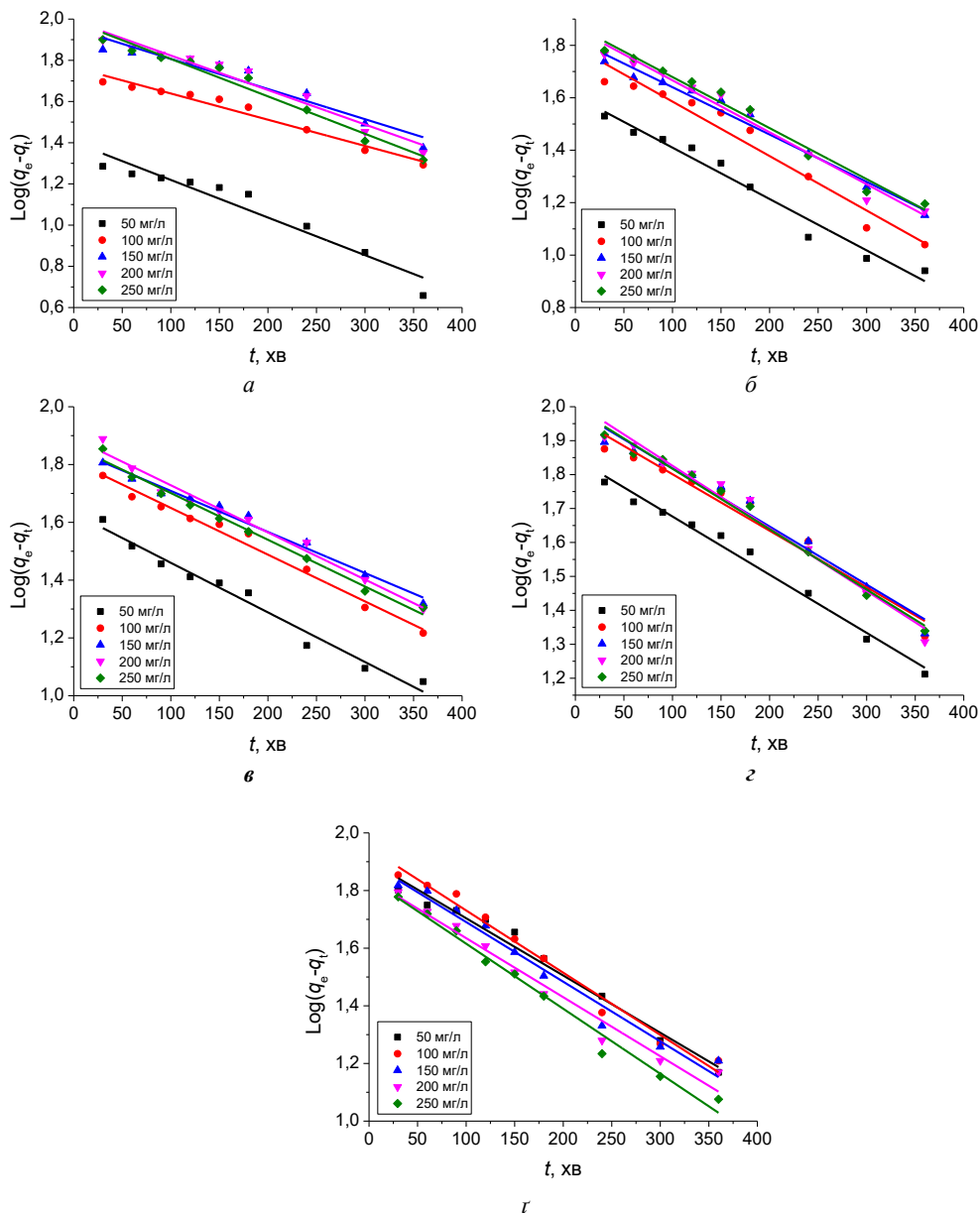


Рис. 6. Криві сорбції Cr(VI) зразками Гл/ПАН від співвідношення мас Гл:ПАН: $a - 1:1$; $б - 2:1$; $в - 3:1$; $г - 4:1$; $д - 5:1$, відповідно до кінетичної моделі псевдо-першого порядку. Концентрації розчинів наведено у вставці

Fig. 6. Sorption curves of Cr(VI) by GI/PAN samples as a function of the GI:PAN mass ratio: $a - 1:1$; $b - 2:1$; $c - 3:1$; $d - 4:1$; $e - 5:1$, according to the pseudo-first-order kinetic model. The concentrations of the solutions are indicated in the inset

The concentrations of the solutions are indicated in the inset

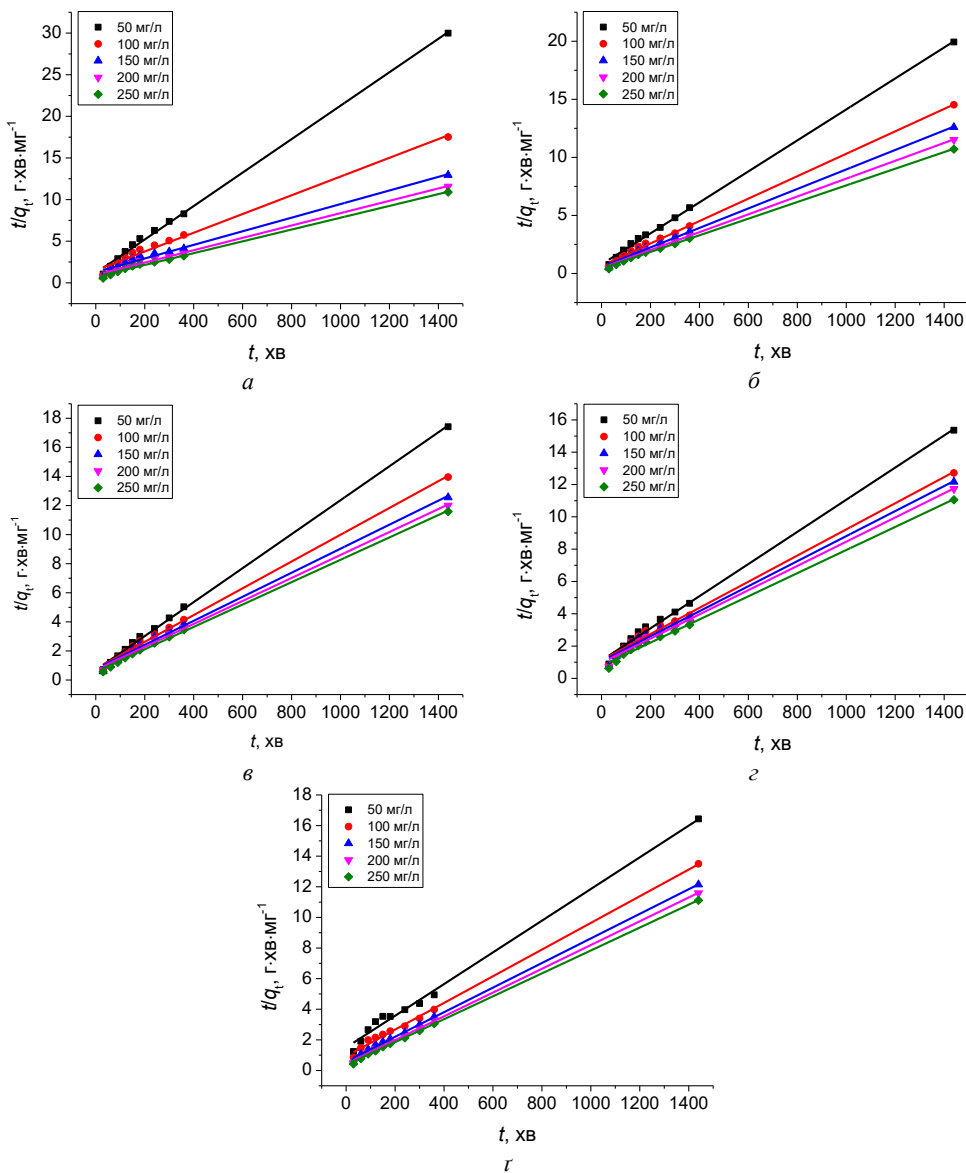


Рис. 7. Криві сорбції Cr(VI) зразками Гл/ПАН від співвідношення мас Гл/ПАН: $a - 1:1$; $b - 2:1$; $c - 3:1$; $d - 4:1$; $e - 5:1$, відповідно до кінетичної моделі псевдодругого порядку.

Концентрації розчинів наведено у вставці

Fig. 7. Sorption curves of Cr(VI) by GI/PAN samples as a function of the GI/PAN mass ratio: $a - 1:1$; $b - 2:1$; $c - 3:1$; $d - 4:1$; $e - 5:1$, according to the pseudo-second-order kinetic model.

The concentrations of the solutions are indicated in the inset

Розраховані параметри кінетичних моделей наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Кінетичні моделі сорбції Cr(VI) зразками Гл/ПАН

Table 4

Kinetic models of Cr(VI) sorption by the Gl/PAN sample

Зразки	C_0 , мг/л	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	
Гл/ПАН (1:1)	50	0,0042	25,2	0,9228	0,00034	49,8	0,9977	48,01
	100	0,0029	58,4	0,9651	0,00008	88,8	0,9899	82,22
	150	0,0033	89,8	0,9264	0,00005	122,4	0,9856	111,3
	200	0,0038	97,9	0,9515	0,00006	134,8	0,9923	124,4
	250	0,0042	97,4	0,9676	0,00007	140,8	0,9955	132,1
Гл/ПАН (2:1)	50	0,0045	40,4	0,9682	0,00023	74,9	0,9987	72,22
	100	0,0048	61,1	0,9534	0,00014	103,5	0,9977	99,11
	150	0,0041	66,2	0,9776	0,00012	119,2	0,9979	114,3
	200	0,0046	73,2	0,9724	0,00012	130,0	0,9984	125,0
	250	0,0045	74,8	0,9763	0,00014	129,6	0,9986	134,5
Гл/ПАН (3:1)	50	0,0040	42,8	0,9739	0,00019	85,6	0,9987	82,67
	100	0,0037	64,8	0,9834	0,00011	108,6	0,9969	103,2
	150	0,0033	70,9	0,9840	0,00009	120,9	0,9956	114,7
	200	0,0038	77,9	0,9760	0,00009	126,6	0,9980	119,9
	250	0,0037	72,9	0,9869	0,00010	130,0	0,9984	124,3
Гл/ПАН (4:1)	50	0,0039	70,5	0,9847	0,00009	100,5	0,9959	93,75
	100	0,0038	92,8	0,9648	0,00006	123,6	0,9926	113,2
	150	0,0039	97,6	0,9716	0,00006	129,0	0,9934	118,4
	200	0,0043	102,5	0,9735	0,00006	133,3	0,9945	122,7
	250	0,0041	98,9	0,9865	0,00007	139,7	0,9963	130,3
Гл/ПАН (5:1)	50	0,0046	79,9	0,9766	0,00007	96,62	0,9931	87,62
	100	0,0049	88,5	0,9811	0,00008	114,8	0,9973	106,6
	150	0,0048	79,1	0,9709	0,00011	124,5	0,9988	118,6
	200	0,0047	69,2	0,9690	0,00014	128,7	0,9994	124,3
	250	0,0052	69,4	0,9829	0,00016	133,7	0,9996	129,5

На рис. 8 зображено криві, що описують внутрішньочастинкову дифузію Cr(VI) в шарі ПАН у зразках Гл/ПАН за різних масових співвідношень Гл:ПАН та початкових концентрацій розчинів. Як і у випадку внутрішньочастинкової дифузії Cr(VI) в зразку ПАН (рис. 3, в) криві є ілюстрацією внутрішньочастинкової дифузії іонів Cr(VI) в шарі ПАН у зразках Гл/ПАН, яка може відбуватись зразу після насичення моношару.

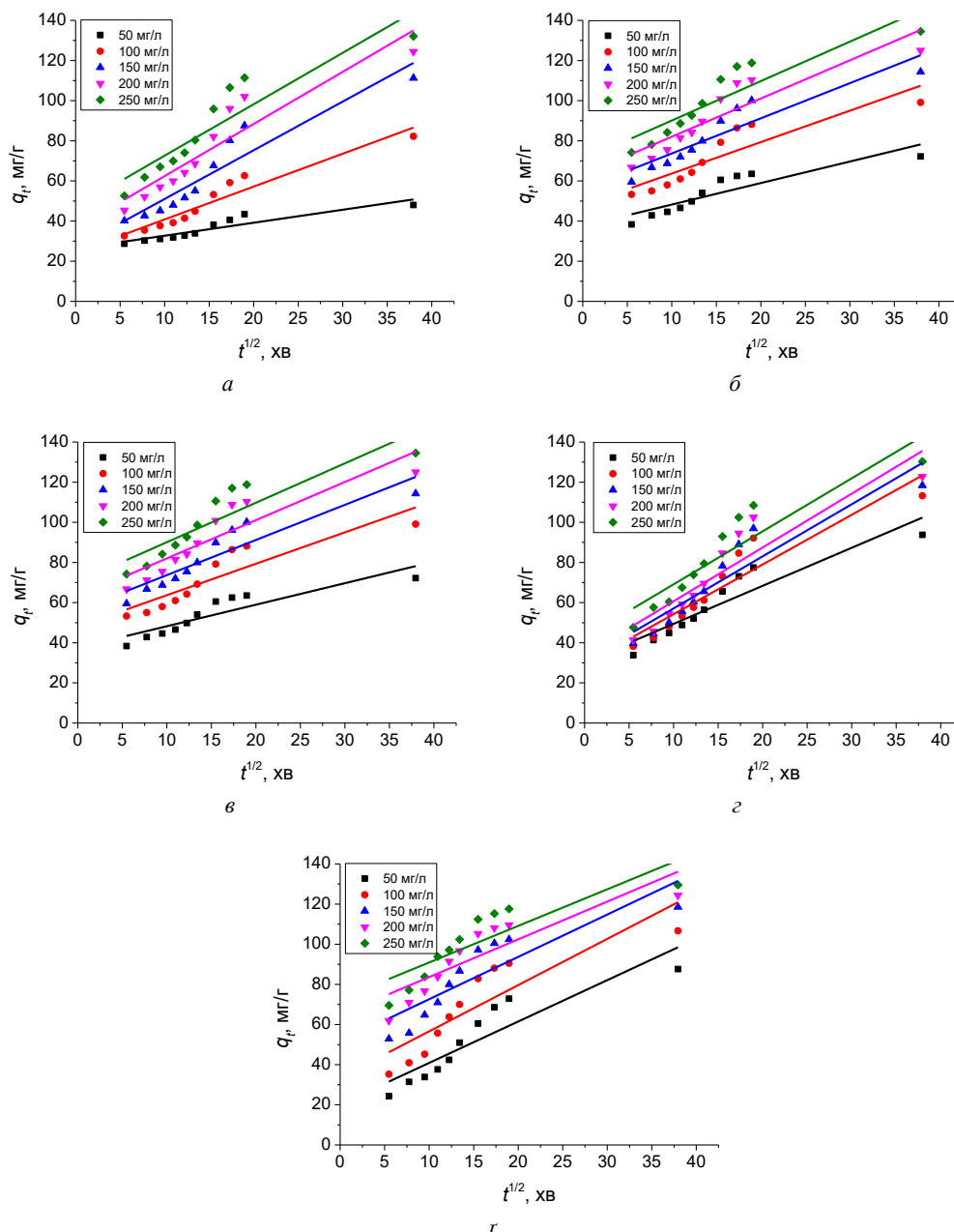


Рис. 8. Внутрішньочастинкова дифузія Cr(VI) на зразках Гл/ПАН за різних співвідношень Гл:ПАН та початкових концентрацій розчинів (наведено у вставці на полі рисунка)
Fig. 8. Intraparticle diffusion of Cr(VI) on GI/PAN samples at different GI:PAN ratios and initial solution concentrations (given in the inset in the figure)

Результати розрахунків параметрів внутрішньочастинкової дифузії Cr(VI) в шарі ПАН у зразках Гл/ПАН за рис. 8 наведено у табл. 5. Значення параметрів рівняння внутрішньочастинкової дифузії (k_i та C) підтверджують, що цей процес є лімітуючою стадією сорбції Cr(VI) шаром ПАН у зразках Гл/ПАН (табл. 5), як і у випадку сорбції Cr(VI) зразком ПАН (табл. 1).

Таблиця 5

Параметри внутрішньочастинкової дифузії Cr₂O₇²⁻ в Гл/ПАН за різних початкових концентрацій

Table 5

Parameters of intraparticle diffusion of Cr₂O₇²⁻ in Gl/PAN at different initial concentrations

Зразки	Концентрація, мг/л	k_i , мг/(г×хв ^{1/2})	C	R^2
Гл/ПАН (1:1)	50	0,6470	26,24	0,8325
	100	1,6380	24,43	0,9210
	150	2,4253	26,78	0,8821
	200	2,5971	36,44	0,8574
	250	2,5614	46,99	0,8304
Гл/ПАН (2:1)	50	1,0719	37,51	0,7823
	100	1,5657	48,03	0,7825
	150	1,7512	56,18	0,8327
	200	1,9032	63,00	0,7923
	250	1,9646	70,45	0,7981
Гл/ПАН (3:1)	50	1,1918	43,53	0,8134
	100	1,7744	43,52	0,8630
	150	1,9834	46,46	0,9023
	200	2,1947	47,35	0,8219
	250	2,0644	56,01	0,8303
Гл/ПАН (4:1)	50	1,8943	30,47	0,8506
	100	2,4750	29,48	0,8634
	150	2,5936	31,17	0,8547
	200	2,6801	33,86	0,8309
	250	2,6393	42,73	0,8367
Гл/ПАН (5:1)	50	2,0610	20,28	0,8003
	100	2,3024	33,59	0,7462
	150	2,1089	51,52	0,7454
	200	1,8800	64,54	0,7372
	250	1,8225	72,69	0,7136

Значення констант швидкості (k_i) та (C) внутрішньочастинкової дифузії є практично сумірними зі значеннями, отриманими для зразка ПАН (табл. 1).

Аналіз отриманих результатів показує, що сорбція Cr(VI) шарами поліаніліну на частинках глауконіту є самочинним процесом і загалом відбувається як хемосорбція. Вилучення із розрахунків адсорбційної ємності маси глауконіту, який слугує матрицею-носієм поліаніліну, показує, що значення сорбційної ємності шарів ПАН є практично однаковими. Це підтверджує, що зменшення маси адсорбційного шару (ПАН), який є адсорбентом, сприяє більш ефективному використанню ПАН.

Загалом процес адсорбції Cr(VI) як зразком ПАН, так і зразками Гл/ПАН залежить від концентрації оксіаніонів у розчині і відбувається в чотири стадії: 1 – об’ємна дифузія оксіаніонів з об’єму розчину до поверхні адсорбенту; 2 – дифузія іонів Cr(VI) через приповерхневий шар до поверхні адсорбенту, що власне і є фізичною адсорбцією; 3 – внутрішньочастинкова дифузія – міграція іонів Cr(VI) з поверхні до внутрішніх пор частинок адсорбенту; 4 – хімічна реакція відновлення Cr(VI) до Cr(III), що супроводжується частковим окисненням емеральдину до перніграніліну, частковий іонний обмін, комплексоутворення та хелатування утвореного Cr(III).

4. Висновки

Аналіз отриманих результатів показав, що:

- кінетика сорбції Cr(VI) з розчинів зразком ПАН залежить від початкової концентрації оксіаніонів у розчині та маси адсорбційного шару, нанесеного хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну на поверхню полідисперсних частинок глауконіту;
- процес видалення Cr(VI) з розчинів відбувається як хемосорбція. Результати сорбції Cr(VI) ПАН та шарами ПАН в композитах Гл/ПАН добре узгоджуються з ізотермою адсорбції Ленгмюра;
- кінетика адсорбції Cr(VI) на ПАН та композитах Гл/ПАН відповідає моделям псевдо-другого порядку та внутрішньочастинкової дифузії. Лімітуючою стадією сорбційного процесу є внутрішньочастинкова дифузія;
- зменшення вмісту ПАН в композитах Гл/ПАН показало, що адсорбційні ємності шарів ПАН на поверхні глауконіту є практично сумірними величинами, що підтверджує наявність внутрішньочастинкової дифузії.

5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (Державний реєстраційний номер 0126U02042 держбюджетної теми “Синтез, структура та фізико-хімія електропровідних матеріалів і композитів”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (PD-Ukraine-00014574).

1. *Alkhaldi H. S., Baata M., Alhajri F.* et al. Recent progress in the preparation and environmental applications of functionalized adsorbent hydrogel: a review // RSC Adv. 2026. Vol. 16. P. 7287–7336. DOI: <https://doi.org/10.1039/d5ra07905e>
2. *Zango Z. U., Garba A., Garba Z. N.* et al. Montmorillonite for Adsorption and Catalytic Elimination of Pollutants from Wastewater: A State-of-the-Arts Review // Sustainability. 2022. Vol. 14, Iss. 24. P. 16441. DOI: <https://doi.org/10.3390/su142416441>
3. *Samiey B., Cheng C.-H., Wu J.* Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review // Materials. 2014. Vol. 7, Iss. 2. P. 673–726. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma7020673>

4. *Hajjaoui H., Soufi A., Boumya W.* et al. Polyaniline/Nanomaterial Composites for the Removal of Heavy Metals by Adsorption: A Review // *J. Compos. Sci.* 2021. Vol. 5, P. 233. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs5090233>
5. *Shuka Y.* Review on Adsorption Techniques for the Removal of Toxic Organic Dyes: Water Treatment Technology // *JSM Chem.* 2025. Vol. 11, Iss. 1. P. 1066.
6. *Atangana E., Ajiboye T. O., Mafolasire A. A.* et al. Adsorption of Organic Pollutants from Wastewater Using Chitosan Based Adsorbents // *Polymers.* 2025. Vol. 17, Iss. 4. Art. 502. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17040502>
7. *Wang P., Shen X., Qiu S.* et al. Clay-Based Materials for Heavy Metals Adsorption: Mechanisms, Advancements, and Future Prospects in Environmental Remediation // *Crystals.* 2024. Vol. 14. Art. 1046. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst14121046>
8. *Moulay S., Bensacia N., Garin F.* et al. Polyacrylamide-Based Sorbents for the Removal of Hazardous Metals // *Ads. Sci. Technol.* 2013. Vol. 31, Iss. 8. P. 691–710. DOI: [10.1260/0263-6174.31.8.691](https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.8.691)
9. *Abdu M. T.* Performance assessment of polyethyleneimine/polyacrylamide copolymer for the adsorption of cadmium ions from wastewater // *J. Water Process Eng.* 2025. Vol. 78. Art. 108745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108745>
10. *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. Art. 109226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226>
11. *Atangana E., Ajiboye T. O., Mafolasire A. A.* et al. A Review on Chitosan for the Removal of Heavy Metals Ions // *J. Fiber Bioeng. Inform.* 2019. Vol. 12, Iss. 3. P. 103–128. DOI: <https://doi.org/10.3993/jfbim00301>
12. *Moreno-Sader K., García-Padilla A., Realpe A.* et al. Removal of Heavy Metal Water Pollutants (Co²⁺ and Ni²⁺) Using Polyacrylamide/Sodium Montmorillonite (PAM/Na-MMT) Nanocomposites // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4. P. 10834–10844. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00981>
13. *Rashed M. N., Arifien A. S. A., El-Dowi F. A.* Muscovite based polyaniline nanocomposite as effective adsorbent for removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from liquid waste // *Sci. Rep.* 2025. Vol. 15. Art. 20234. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-99686-2>
14. *Nascimento G. M.* Introductory Chapter: Polymers and Clays – A Fruitful Combination // *Clay and Clay Minerals.* 2021. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.101296>
15. *Franco-Urquiza E. A.* Clay-Based Polymer Nanocomposites: Essential Work of Fracture // *Polymers.* 2021. Vol. 13. Art. 2399. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13152399>
16. *Naveen M. H., Gurudatt N. G., Shim Y.-B.* Applications of Conducting Polymer Composites to Electrochemical Sensors: A Review // *Appl. Mater. Today.* 2017. Vol. 9. P. 419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.001>
17. *Beygisangchin M., Baghdadi A. H., Kamarudin S. K.* et al. Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications // *Eur. Polym. J.* 2024. Vol. 210. P. 112948. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112948>

18. *Lakard S., Lakard B.* Environmental Applications of Conducting Polymers and Their Composites: Adsorption and Detection of Heavy Metal Ions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2025. Vol. 13. Art. 116233. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116233>
19. *Huggett J. M.* Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences // *Clay Minerals*. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02893-1>
20. *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, Iss. 3. P. 196–205. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>
21. *Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O.* et al. Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions // *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 4. P. 429–435
22. *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, Iss. 4. P. 487–495
DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.487>
23. *Sobeih M. M., El-Shahat M. F., Osman A.* et al. Glauconite clay-functionalized chitosan nanocomposites for efficient adsorptive removal of fluoride ions from polluted aqueous solutions // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10, Iss. 43. P. 25567–25585. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ra02340j>
24. *Salah D., Hamd A., Soliman N. K.* et al. Polyaniline/Glauconite Nanocomposite Adsorbent for Congo Red Dye from Textile Wastewater // *Separations*. 2022. Vol. 9, Iss. 1. Art. 384. DOI: <https://doi.org/10.3390/separations9110384>
25. *Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M.* et al. Removal of Cr(VI) by polyaniline and glauconite/polyaniline–sulfatic acid composite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Vol. 64. P. 290–304. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.290>
26. *Sydorko M., Stetsiv Yu., Yatsyshyn M.* et al. Adsorption removal of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ by glauconite/polyaniline composites from aqueous solutions // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2025. Vol. LXXVIII. P. 103–126.
DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.103>
27. *Khalifa D. A., Rabie A. M., Elsharaky E. A.* et al. Engineered acidic porosity of glauconite-sulfonated polystyrene (G/SPS) composite for selective catalytic cracking of waste oil to biofuel // *Mol. Catal.* 2026. Vol. 591. Art. 115684.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115684>
28. *Yatsyshyn M. M., Ilkiv Z. V., Galamay R. I.* et al. Utility Model Patent No. 86632 Ukraine, IPC (2013.01) B03C 1/02 (2006.01), B01D 21/00. Method for purifying glauconite from silica and other impurities // Applicant and patent owner Ivan Franko National University of Lviv. No. u201307148; appl. 06.06.2013; publ. 10.01.2014, Bull. No. 1/2014
29. *Yatsyshyn M. M., Makogon V. M., Reshetnyak O. V., Błażejowski J.* Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glauconite/Polyaniline Composite / Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. P. 497–520.

30. *Singla R., Alex T. C., Kumar R.* On mechanical activation of glauconite: physicochemical changes, alterations in cation exchange capacity and mechanisms // *Powder Technol.* 2019. Vol. 360. P. 337–351.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.035>
31. *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>
32. *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>
33. *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. Art. 20. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40201-016-0261-z>
34. *Unuabonah E. I., Olu-Owolabi B. I., Adebawale K. O., Ofomaja A. E.* Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated Kaolinite clay // *Colloid. Surf. A.* 2007. Vol. 292, Iss. 2–3. P. 202–211.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.02>
35. *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>
36. *Jain P., Varshney S., Srivastava S.* Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling // *Appl. Water Sci.* 2017. Vol. 7, Iss. 4. P. 1827–1839. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0356-1>
37. *Onyancha R. B.* Sustainable Remediation of Heavy Metals through Agricultural Waste-Derived Adsorbents. Chapter / In book: *Heavy Metals in the Environment* // 2024. P. 1–26. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.1006824>
38. *Zafar S., Khan M. I., Hassan W.* et al. Application of NaOH-treated rice husk for adsorptive discharge of cobalt ions from wastewater // *Desalin. Water Treat.* 2021. Vol. 226. P. 328–388. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27286>
39. *Salem M. A., Elsharkawy R. G., Hablas M. F.* Adsorption of Brilliant Green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies // *Eur. Polym. J.* 2015. Vol. 75, Iss.1. P. 577–590.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.12.027>
40. *Chuaicham C., Xiong Y., Sekar K.* et al. A promising Zn-Ti layered double hydroxide/Fe-bearing montmorillonite composite as an efficient photocatalyst for Cr(VI) reduction: Insight into the role of Fe impurity in montmorillonite // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 546. P. 148835. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148835>
41. *Dehghani M. H., Taher M. M., Bajpai A. K.* et al. Removal of noxious Cr(VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 279. P. 344–352. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.151>

**ADSORPTION OF $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ BY GLAUCONITE/POLIANILINE COMPOSITES
FROM MODEL AQUEOUS SOLUTIONS****M. Sydorko^{1*}, Y. Stetsiv¹, M. Yatsyshyn¹, N. Dumanchuk^{2*}, O. Reshetnyak¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: sydorkomaria98@gmail.com;

²*Lviv Medical University,
V. Polishchuk Str., 76, 79018 Lviv, Ukraine
e-mail: nataliya.dymanchyk@ukr.net

The adsorption of Cr(VI) from model aqueous solutions by samples of glauconite/polyaniline (Gl/PAn) composites at different mass ratios of Gl:PAn (1:1; 2:1; 3:1; 4:1 and 5:1) was studied. The obtained results were compared with the results of adsorptive removal of Cr(VI) by the PAn sample. Gl/PAn composites were obtained by one-step in situ synthesis by oxidation of aniline (An) with ammonium peroxodisulfate in aqueous solutions of H_2SO_4 in the presence of polydisperse glauconite.

Adsorption studies of Cr(VI) from model aqueous solutions by samples of Gl/PAn composites at different Gl:PAn ratios demonstrated that, calculated on PAn, the adsorption capacity of all samples is approximately the same and practically corresponds to the adsorption capacity of a “pure” PAn sample. The adsorption capacity of Gl/PAn composites, calculated on polyaniline, as an active component of the composites, is several times higher than the adsorption capacity of Gl/PAn composites, taking into account the mass of the entire composite.

Adsorption properties of composite samples compared with the properties of a polyaniline sample. The data on Cr(VI) adsorption by the Gl/PAn and PAn composites were analyzed according to the Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption models. The adsorption capacity of the Gl/PAn composites based on polyaniline, as the active component of the composites, is several times higher than the adsorption capacity of the Gl/PAn composites based on the mass of the entire composite. Adsorption properties of composite samples compared to those of a polyaniline sample.

The kinetics of Cr(VI) adsorption from solutions by the PAn sample depends on the initial concentration of oxyanions in the solution. The kinetics of Cr(VI) adsorption from solutions by the Gl/PAn samples depends on the Gl:PAn ratio and on the initial concentration of oxyanions in the solution. The results of Cr(VI) adsorption on PAn and Gl/PAn composites were in good agreement with the Langmuir adsorption isotherm. The kinetics of Cr(VI) adsorption on PAn and Gl/PAn composites correspond to the pseudo-second-order and intraparticle diffusion models.

A decrease in the PAn content in the Gl/PAn composites leads to an increase in the values of the adsorption values, which confirms the presence of intraparticle diffusion at small Gl:PAn ratios.

Keywords: composites, glauconite/polyaniline, polyaniline, adsorption, chromium(VI), mechanism, kinetics.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2025

Після доопрацювання 20.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026