



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.069>

УДК: УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

М.С. СИДОРКО,

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: mariia.sydorko@lnu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-4494-7656

М.М. ЯЦИШИН,

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

ORCID: 0000-0003-4502-9563

І.Є. МАРЧУК,

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: irina.marchuk@lnu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-8969-0073

А.В. ЗЕЛІНСЬКИЙ,

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: anatoliy.zelinskiy@lnu.edu.ua

ORCID: 0000-0001-8473-1174

О.В. РЕШЕТНЯК,

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна,

e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

ORCID: 0000-0003-3614-5052

КОМПОЗИТ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН: СИНТЕЗ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СТОСОВНО Cr(VI)

Стаття присвячена хімічному синтезу композиту цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) і порівняльному (щодо зразків ПАН) дослідженню деяких його фізико-хімічних властивостей, зокрема структурних, термічних та адсорбційних (стосовно Cr(VI)). Результати досліджень спектральних, термічних та електричних властивостей вихідного природного мінералу-наповнювача (Цт), синтезованих індивідуальних зразків ПАН і Цт/ПАН підтвердили, що останні є композитом. Встановлено, що структура полімеру в синтезованих зразках як ПАН, так і композиту Цт/ПАН, переважно аморфна та відповідає емеральдиновій солі сульфатної кислоти, яка у вигляді тонкої плівки осаждена на полікристалічних частинках дрібнодисперсного мінералу. Дослідження термічних властивостей зразків індивідуального ПАН і композиту Цт/ПАН показало, що вміст полімеру в композиті становить приблизно 50 %. Вивчення адсорбційної здатності зразків ПАН та Цт/ПАН засвідчило їх високу ефективність (98–99 %) щодо видалення Cr(VI) з водних розчинів. Дослідження кінетики адсорбції Cr(VI) за його вмісту у вихідних розчинах 200–500 мг/л показало, що процес двостадійний, а адсорбційна ємність зразків як індивідуального ПАН, так і композиту Цт/ПАН залежить від концентрації вихідних розчинів. Збільшення початкової концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до деякого зменшення поглинання та значень величин адсорбції на першій стадії процесу як зразком ПАН, так і зразком Цт/ПАН. Перебіг другої стадії сорбції, яка, очевидно, має характер абсорбції, триваліший, проте саме під час неї досягається практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів. Зокрема встановлено, що при вмісті Cr(VI) у досліджуваному розчині 500 мг/л адсорбційна ємність зразків композиту Цт/ПАН становить ~49 мг/г адсорбенту. При цьому додаткові дослідження показали, що адсорбційна ємність ПАН у зразку композиту Цт/ПАН (тобто без урахування маси дрібнодисперсного

Цитування: Сидорко М.С., Яцишин М.М., Марчук І.Є., Зелінський А.В., Решетняк О.В. Композит цеоліт/поліанілін: синтез та адсорбційні властивості стосовно Cr(VI). *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 1. С. 69–78. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.069>

мінерального наповнювача) досягає величини ~93 мг/г за ідентичного вмісту Cr(VI) в адсорбційному розчині.

Ключові слова: синтез, поліанілін, цеоліт/поліанілін, властивості, адсорбція, Cr(VI).

Вступ

Незважаючи на широкий ряд електропровідних полімерів (ЕПП) [1], поліанілін (ПАН) був і залишається на сьогодні одним із найбільш досліджуваних представників цього класу полімерів [2]. Важливим елементом будови ПАН є впорядкована спряжена структура макромолекул, яку можна подати формулою $[(-B-NH-B-NH)_y (B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$, а також множина можливих форм-станів і широка гама їхніх забарвлень [3, 4]. Ступінь окиснення (y) та число елементарних ланок (x) у макромолекулі ПАН залежить від умов синтезу і її можна змінювати від повністю відновленого стану – лейкоемeraldину (ЛЕм, $y = 1$), наполовину окисненого стану – емеральдину (Ем, $y = 0,5$), окисненого на 75 % стану – ніграніліну (НАн, $y = 0,25$) до повністю окисненого стану – перніграніліну (ПНАн, $y = 0$) [5]. Чергування аміно ($-NH-$) та іміно ($-N=$) груп, приналежних бензеноїдному (B) та хіноїдному (Q) циклам, надає ПАН багато цінних фізико-хімічних властивостей [6], зокрема і адсорбційних властивостей стосовно важких металів [7], органічних барвників [8], газів [9] тощо. Електронна пара атомів нітрогену аміно- та іміногруп у макромолекулах ПАН робить ці групи хорошими адсорбційними центрами для електростатичної адсорбції різних іонів [10]. Найбільш стабільними формами-станами ПАН є емеральдинова основа (ЕМО) та емеральдинова сіль (ЕМС) – електропровідна форма ПАН, яка зумовлена наявністю кислоти-допанта в ЕМС. Для ПАН також властива простота та різноманітність способів синтезу, а також різноманітність морфологій, отримуваних як мікро-, так і наночастинок [6]. Форми-стани ПАН зі ступенями окиснення, як от ЛЕм ($y = 1$) та Ем ($y = 0,5$) є ефективними детоксикуювальними Cr(VI) агентами шляхом його відновлення до Cr(III) завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів [11]. Хімічно синтезований ПАН – порошкоподібний полімер різного ступеня дисперсності, що визначається умовами проведення синтезу [6, 12]. Як у процесі синтезу [12], так і при зберіганні ПАН здатний до агрегування. Одним зі способів зменшення агрегування ПАН може бути

його нанесення на різні матеріали та речовини. За цих умов покращується його сорбційна ефективність. Для нанесення ПАН на матеріали різної природи, форми та розмірів використовують метод *in situ* окиснення аніліну за наявності цих матеріалів у реакційному середовищі [10, 11]. Серед таких матеріалів природні мінерали (мінеральні глини), а саме: бентоніт, глауконіт, ігнімбрит, каолін, монтморилоніт, палегорськіт, сепіоліт і цеоліт [13].

Цеоліт (Цт) належить до гідратованих каркасних ПМ, побудований із тривимірних кристалічних структур тетраедрів кремнію $[SiO_4]^{4-}$ та алюмінію $[AlO_4]^{5-}$, об'єднаних атомами кисню, утворюючи тривимірні каркаси, пронизані нанорозмірними каналами. Завдяки малому розміру іона алюмінію відбувається ізоморфна заміна Si^{4+} на Al^{3+} , що створює негативний заряд на тетраедрах $[AlO_4]^{5-}$, який компенсується іонами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} тощо [14]. Поверхня Цт і канали пор містять велике число гідроксильних груп [15]. Цт властива висока стабільність, механічна міцність, термічна та хімічна стійкість. Цт вже давно використовують як адсорбенти різних поллютантів [15]. Серед великого числа типів природних Цт як адсорбенти важких металів із вод використовують в основному кліноптилоліт [14–17] і морденіт [18, 19]. Завдяки власним адсорбційним та іонообмінним властивостям Цт активно використовували для очищення вод не тільки від важких металів [13–19], а і від інших поллютантів [20]. Однак, адсорбційна ємність ПМ і зокрема Цт стосовно важких металів невисока і становить декілька мг/г адсорбента [14–21]. Більш ефективними адсорбентами виявилися мікро- та нанокомпозитні матеріали, до складу яких входить Цт [20]. Одним із компонентів Цт-вмісних композитів останнім часом є ПАН [10, 13]. Композити Цт/ПАН активно досліджують для детоксикації стічних і природних вод від важких металів і сполук хрому [14–21].

Через те, що забруднюючі воду сполуки хрому токсичні, не піддаються біологічному розкладанню і здатні до біоакмулювання в живих організмах, важливою проблемою є їх детоксикація [22, 23]. Відомо, що хром є канцерогенною

речовиною і посідає 5 місце серед потенційно токсичних елементів [22, 24]. Серед множини сполук хрому найбільш токсичною його формою є оксіаніони Cr(VI), а саме хромати і біхромати [22]. Cr(VI) в 1000 разів токсичніший ніж Cr(III) і його наявність у питній воді, навіть за незначної кількості, призводить до серйозних порушень здоров'я людини [24]. Сполуки, які містять оксіаніони Cr(VI), добре розчинні і плинні. На противагу Cr(VI) Cr(III) менш токсичний і за природних умов перебуває, в основному, у вигляді малорозчинних осадів, які більш стабільні. Завдяки хорошій розчинності Cr(VI) залежно від рН водного розчину та загальної концентрації Cr(VI) може перебувати в декількох оксіаніонних формах, як от хромату (CrO_4^{2-}), дихромату ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) та гідроген хромату (HCrO_4^-) [10]. Концентрація хрому у прісній та морській воді коливається в межах 0,1–117 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ та 0,2–50 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ відповідно [23]. Наявність і співвідношення між Cr(III) і Cr(VI) у природних водах залежать від хімічного та фотохімічного окисно-відновного перетворення, попадання в атмосферу/розчинення та реакції адсорбції/десорбції на природних об'єктах [26]. Кислотні середовища за високого вмісту органіки сприяють відновленню Cr(VI) до нетоксичного Cr(III). Однак за наявності звичайних ПМ, особливо таких, які містять оксиди Mn(IV), а також бактерій, що окиснюють Mn(II), відбувається зворотний процес окиснення Cr(III) до Cr(VI) [24, 25]. Через високу токсичність Cr(VI) його вміст у стічних водах суворо контролюється законодавством різних країн і не повинен перевищувати 0,1 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [27].

Про важливість проблем, зумовлених хромом, свідчать результати досліджень, проаналізованих у роботах [5, 7, 8, 10, 11, 20–26].

В Закарпатській області України наявне Сокирянське родовище Цт. Однак Цт цього родовища практично не досліджують як компонент композитних матеріалів із ЕПП та ПАН, зокрема. З цього погляду цікаве дослідження композиту Цт з ПАН, синтезованих у водному розчині H_2SO_4 , як сорбента Cr(VI). Осадження ПАН на частинки дисперсного Цт може бути однією зі стратегій отримання дешевих ефективних сорбентів Cr(VI). Цікаво було також встановити та порівняти сорбційні властивості зразків ПАН і Цт/ПАН за співвідношен-

ня компонентів $\sim 1:1$ стосовно Cr(VI), а також визначити сорбційні властивості ПАН без врахування маси Цт у композиті. У зв'язку з тим, що очищення питних вод бажано проводити не в кислотних розчинах, нами запропоновано проводити водоочищення без додаткового підкислення розчину Cr(VI).

Експериментальна частина

Матеріали

Для синтезу зразків ми використовували: анілін (Ан), перегнаний під вакуумом; амоній пероксодисульфат (АПС) (Aldrich); 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 композиту використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок менше 20 $\mu\text{м}$, який заздалегідь просушували за температури 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного Цт, описаний в праці [28]. Використовуваний нами Цт на $\sim 77\%$ складається з кліноптилоліту.

Методика синтезу ПАН і Цт/ПАН

Методика синтезу зразків ПАН і Цт/ПАН детально описана в [13]. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН були доповані H_2SO_4 в процесі синтезу і мали темно-зелене забарвлення.

Методи досліджень зразків

X-променеви аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра марки ДРОН-5-04 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) з кроком сканування $2\theta = 0,01^\circ$ у межах $2\theta = 5 - 50^\circ$. Інфрачервоний спектральний аналіз із Фур'є-перетворенням (ІЧ-ФП) проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у діапазоні 4 000–650 см^{-1} з кроком сканування 5 см^{-1} . Електропровідність таблетованих зразків визначали за методикою [29]. X-променево-флюоресцентний аналіз розчинів та сухих зразків проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Визначали концентрації Cr(VI) у рівноважних розчинах спектрофотометром Cadast-100, за смугою 350 нм електронного спектра, який записували в межах 350–600 нм із кроком 10 нм [13]. Запис спектра у вказаних межах проводили з метою контролю можливої наявності зависі суспензії адсорбента в досліджуваному розчині.

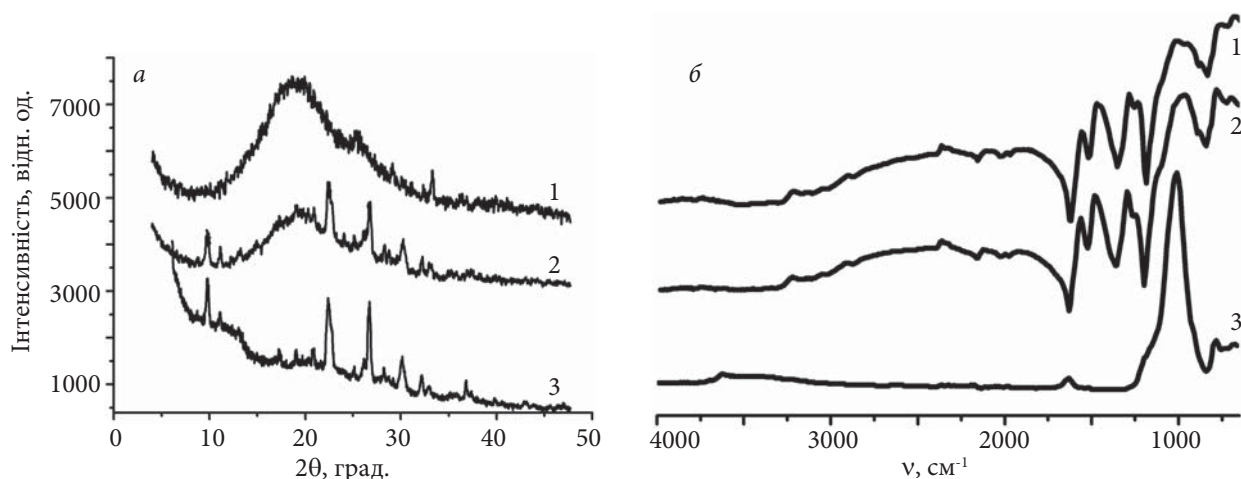


Рис. 1. Дифрактограми (а) та ІЧ-ФП спектри (б) зразків: 1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН і 3 – Цт

Методика адсорбційних досліджень

Адсорбцію Cr(VI) досліджували за статичних умов за методикою [13]: наважку (0,1 г) адсорбента (ПАН чи композиту Цт/ПАН) заливали 10 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ концентрацій (100, 200, 300, 400 або 500 мг/л в перерахунку на Cr(VI)) фіксували початковий час і через певні проміжки часу відбирали проби для фотометрування. Температура досліду становила 20 ± 1 °С. Кількість адсорбованого Cr(VI) визначали за градуальною кривою [13].

Відсоток видалення (B %) Cr(VI) із розчину розраховували за рівнянням [11, 13]:

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

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням [11, 13]:

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \quad (2)$$

де: A_p – кількість Cr(VI) адсорбованого за рівноваги, мг/г; C_0 – початкова концентрація Cr (VI), моль/л; C_p – рівноважна концентрація Cr(VI), моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбента, використаного в експерименті, г.

Обговорення експериментальних даних

Дослідження структури зразків

X-променевий та ІЧ-ФП спектральний аналізи використовували для визначення структури полімерів і підтвердження наявності осажденного полімеру на поверхні дисперсних матеріалів.

На рис. 1 а зображено дифрактограми зразків ПАН, Цт/ПАН і Цт. Зразок ПАН має переважно аморфну структуру, зразок Цт/ПАН

– аморфно-кристалічну, а зразок Цт – кристалічну структуру. Широкий за $2\theta = 19,1^\circ$ і менш інтенсивний за $2\theta = 25,3^\circ$ дифракційні піки (рис. 1а, крива 1) належать періодичностям ділянок із паралельним і вертикальним укладанням фрагментів ланцюгів макромолекул ПАН відповідно [11, 13]. Дифракційний пік за $2\theta = 25,3^\circ$ вказує також на те, що ПАН є у вигляді $EmC H_2SO_4$ [13, 30].

Дифрактограма зразка досліджуваного Цт відповідає мінералу Цт [13, 28, 30]. Деяке зменшення інтенсивності дифракційних піків Цт у композиті Цт/ПАН є ознакою покриття поверхні Цт шаром ПАН [11, 13, 30]. Аморфність ПАН повинна забезпечити краще проникнення оксіаніонів Cr(VI) у шар ПАН.

Наявні характеристичні смуги в ІЧ-ФП спектрах ПАН (рис. 1б, крива 1) за: 1558; 1473; 1286; 1236; 1117 і 774 cm^{-1} властиві будові макромолекул ПАН [11, 13, 30]. Ці ж смуги за: 1564; 1481; 1293; 1235; 1128 і 789 cm^{-1} тільки зі зміщенням простежуються і в ІЧ-ФП спектрі композиту Цт/ПАН (рис. 1б, крива 2). Зміщення смуг свідчить про сильну взаємодію компонентів композиту завдяки утворенню водневого зв'язку між поверхневими -ОН групами Цт та аміно- й іміно- групами ПАН. Дві інтенсивні характеристичні смуги за ~ 1558 і ~ 1473 cm^{-1} (рис. 1б) відповідають валентним коливанням хіноїдного (Q) і бензоїдного (B) циклів макромолекул ПАН [11, 13, 30]. ІЧ-ФП спектр Цт (рис. 1б, крива 3) відповідає спектру цього мінералу [30, 31]. У спектрі композиту Цт/ПАН наявна характеристична для Цт інтенсивна гостра смуга за 1030 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням Si-O

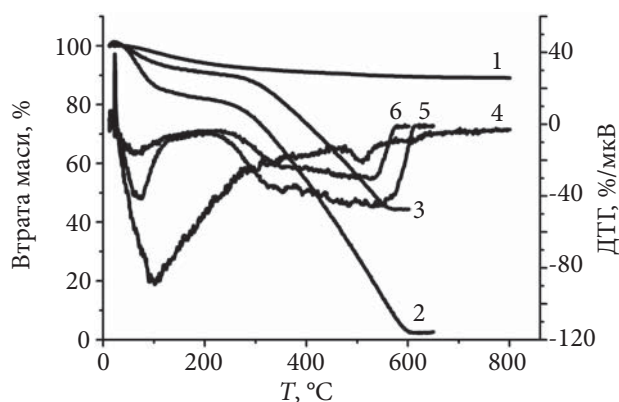


Рис. 2. ТГ- і ДТГ- криві зразків: 1, 4 – Цт; 2, 5 – ПАН; 3, 6 – Цт/ПАН

і Si–O–Al груп Цт (рис. 2б, крива 3) [11, 13, 30, 31]. Значне зменшення інтенсивності цієї смуги в ІЧ–ФП спектрі Цт/ПАН свідчить про покриття поверхні частинок Цт шаром ПАН.

Електропровідність зразків

За результатами дослідження питома електропровідність (s) зразків ПАН становить $3,83 \cdot 10^{-3}$ См/см, а Цт/ПАН $0,29 \cdot 10^{-3}$ См/см, зразок Цт не електропровідний. Значення питомої електропровідності зразка Цт/ПАН зумовлені наявністю Цт. Електропровідність, зразків ПАН і Цт/ПАН також підтверджує наявність у їх складі H_2SO_4 , як кислоти-допанта, внесеної у процесі синтезу.

Термічний аналіз зразків

Метою дериватографічних досліджень зразків Цт, ПАН і Цт/ПАН було встановлення вмісту ПАН у композиті Цт/ПАН. На рис. 2 наведено

криві термогравіметричного аналізу (ТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТГ) зразків Цт, ПАН і Цт/ПАН. Як видно з ТГ-кривої зразка Цт (рис. 2, крива 1), переважна втрата маси зразком відбувається за T від ~ 50 до ~ 600 °С і зумовлена виділенням адсорбованої та цеолітної води ~ 8 %. У межах ~ 500 – 540 °С виділяється так звана цеолітна вода [21], що на ДТГ-кривій підтверджується слабким мінімумом. Втрата маси зразками ПАН і композиту Цт/ПАН становить майже 100 та ~ 50 % відповідно.

Втрата маси зразками ПАН і Цт/ПАН зумовлена видаленням фізично зв'язаної води, видаленням допанта, води і розкладом ПАН, що підтверджується ендотермічними мінімумами на ДТГ-кривих [13]. Аналіз ТГ- і ДТГ-кривих показав, що зразок Цт/ПАН має композитний характер за співвідношення компонентів Цт : ПАН = 1 : ~ 1 .

Адсорбційні дослідження

На рис. 3 наведено результати дослідження кінетичних залежностей видалення Cr(VI) зразками ПАН і Цт/ПАН. Як видно з рисунка, процес видалення поліюванта відбувається в дві стадії. Перша перебігає за високої швидкості впродовж короткого часу ~ 60 хв і сягає практично 93–95 % видалення Cr(VI) зразком ПАН за вихідних концентрацій Cr(VI) 100–400 мг/л. За концентрації 500 мг/л видалення Cr(VI) зразком ПАН у першій стадії становить ~ 80 %. Після чого швидкість видалення значно

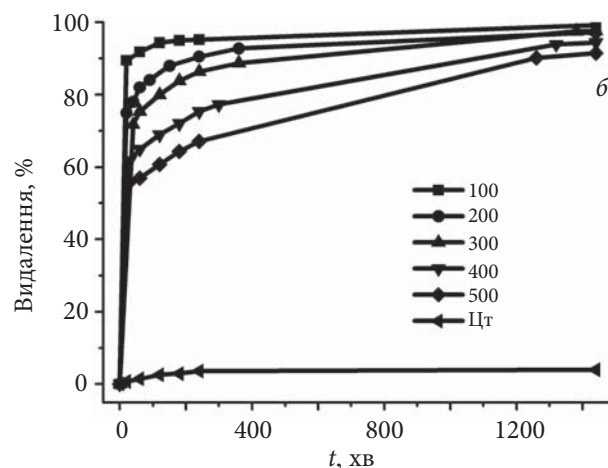
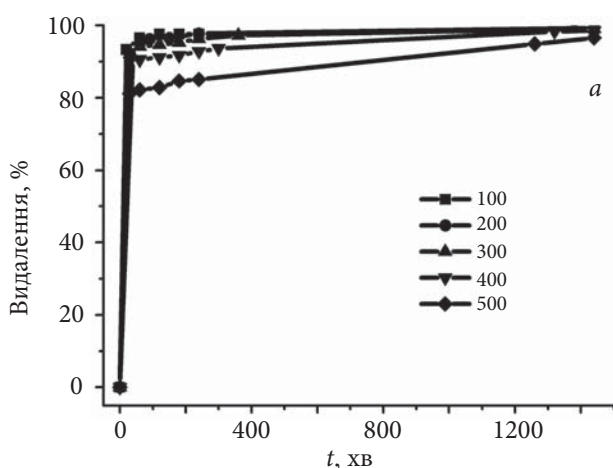


Рис. 3. Кінетика видалення Cr(VI) досліджуваними адсорбентами: а – ПАН; б – Цт/ПАН за різних початкових концентрацій (наведені у вставці на полі рис. 3)

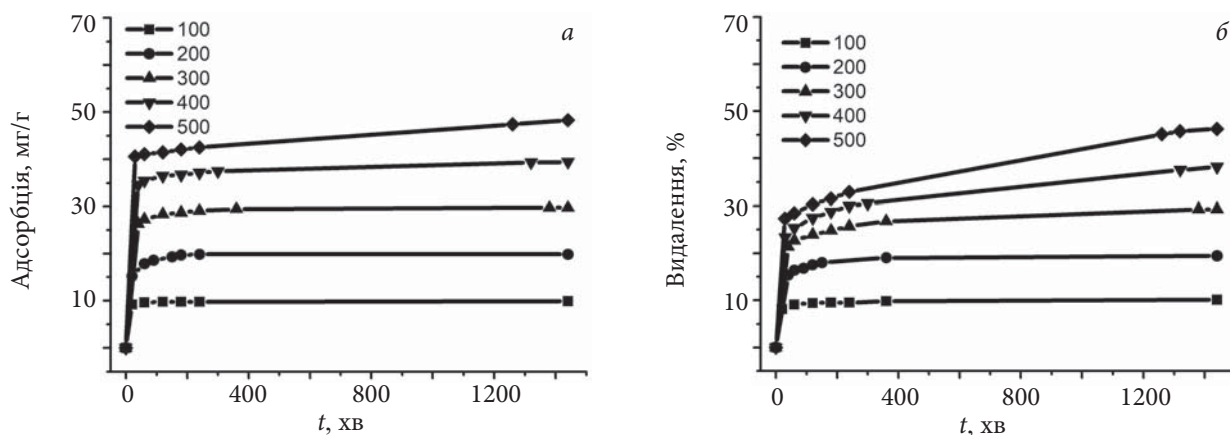


Рис. 4. Кінетика адсорбції Cr(VI), досліджуваними адсорбентами: а – ПАН; б – Цт/ПАН за різних початкових концентрацій (наведені у вставці на полі рис. 4)

зменшується, триває аж до 1440 хв і становить 95–97 %. Видалення Cr(VI) зразком Цт/ПАН (рис. 3б) в першій стадії триває ~60 хв за вихідних концентрацій 100, 200 і 300 мг/л і досягає 93, 82 і 77 % відповідно. За вихідних концентрацій Cr(VI) 400 і 500 мг/л видалення хрому з розчинів в першій стадії становить 62 і 55 % відповідно. В другій стадії досягається практично 85–98 % видалення хрому з досліджуваних розчинів. При тривалішому витримуванні розчинів відбувається практично повне видалення Cr(VI) із досліджуваних розчинів [13].

Двостадійність видалення оксіаніонів Cr(VI) адсорбентами може бути зумовлена як вичерпанням адсорбату, так і його проникненням у структуру шару ПАН на поверхні частинок Цт, особливо за концентрацій Cr(VI) більших за 100 мг/л (рис. 3б). Видалення Cr(VI) зразком Цт незначне (рис. 3б) і в подальшому ми не беремо це до уваги.

Як видно з рис. 2, вміст ПАН у композиті Цт/ПАН практично вдвічі менший за вміст ПАН в зразку ПАН. Однак відсотки видалення Cr(VI) практично однакові, що може бути зумовлено вищим агрегуванням частинок в дисперсії зразка ПАН.

На рис. 4 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразком ПАН та зразком Цт/ПАН.

Як видно з рис. 4, адсорбція Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН відбувається як і видалення дуже інтенсивно впродовж ~60 хв і її значення залежать від початкових концентрацій розчинів, що може свідчити про високі значення адсорбційних ємностей зразків. На кривих адсорбції

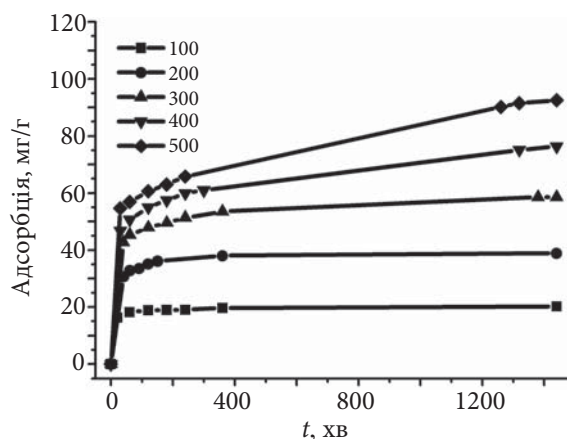


Рис. 5. Кінетика адсорбції Cr(VI) зразком Цт/ПАН в перерахунку на вміст ПАН. Концентрації розчинів наведені у вставці на полі рис. 5

Cr(VI) зразком Цт/ПАН, як і у разі кривих видалення (рис. 3), чітко простежується двостадійність адсорбції за концентрацій розчинів 300–500 мг/л. Очевидно, що у разі Цт/ПАН можна стверджувати про адсорбцію у першій стадії та абсорбцію у другій стадії.

На рис. 5 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразком Цт/ПАН без врахування маси Цт, а тільки ПАН як адсорбента. Частилки Цт слугують матрицями-носіями ПАН і не беруть участі в адсорбції через покриття їхньої поверхні шаром ПАН. Як видно з рис. 5, адсорбційна ємність зростає практично вдвічі і залежить, як і у разі зразка Цт/ПАН, від концентрації вихідних розчинів Cr(VI). Подібні результати отримані в [32].

Для повноти розуміння процесу адсорбції Cr(VI) досліджуваними зразками ми спробували

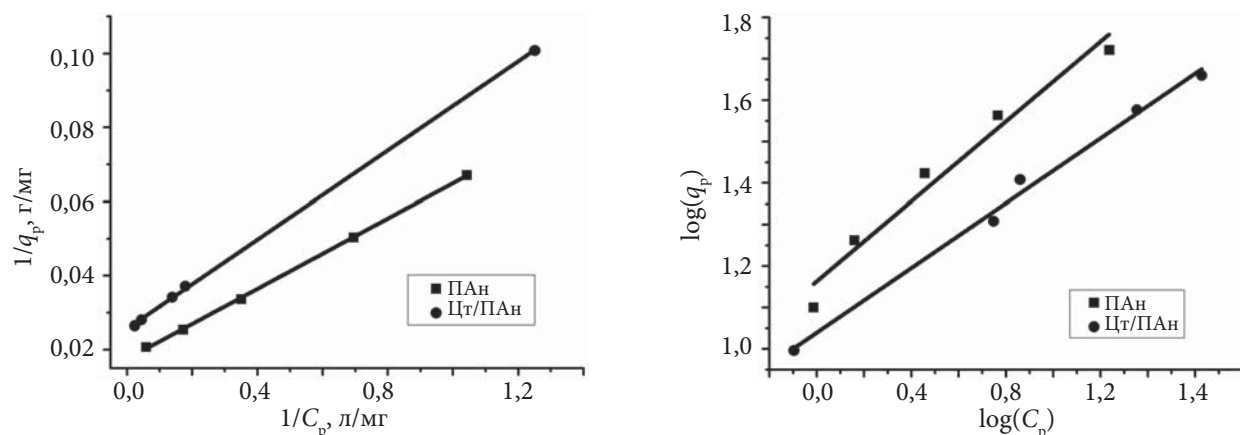


Рис. 6. Ізотерми адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Цт/ПАН: а – Ленгмюра і б – Фрейндліха

описати адсорбцію за допомогою лінеаризованих ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха [13, 26, 30] (рис. 6).

Визначені з цих ізотерм адсорбційні параметри занесено до табл. 1. Як видно з рис. 6 і табл. 1, модель ізотерми адсорбції Ленгмюра краще описує процес і це означає, що має місце фізична адсорбція Cr(VI). Значення кореляційного коефіцієнта (R^2) становить 0,9995 і 0,9996. Значення коефіцієнта n , отриманого за рівнянням ізотерми Фрейндліха, може вказувати на хемосорбцію оксіаніонів Cr(VI) завдяки хелатуванню, а особливо іонів Cr(III). Слід зазначити, що адсорбційні ємності, визначені за ізотермою Ленгмюра і Фрейндліха, є

оціночними величинами і не завжди співпадають зі значеннями, отриманими експериментально.

Модель Ленгмюра описує адсорбцію на адсорбенті з однорідною поверхнею, а модель Фрейндліха описує адсорбцію на адсорбентах з неоднорідною поверхнею [31].

Можна з високою достовірністю стверджувати, що адсорбція Cr(VI) відбувається за механізмами як специфічної, так і неспецифічної адсорбції, тоді як етап контролю швидкості, особливо на другій стадії, включає процеси як всередині частинок ПАН, так в і шарі ПАН, осадженому на ЦТ. Адсорбований Cr(VI) відновлюється Ем сіллю ПАН до Cr(III) [13], який міцно

Таблиця 1. Параметри моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха

Зразок	Ленгмюра			Фрейндліха		
	q_p , мг/г	b , л/мг	R^2	K , (мг ¹⁻ⁿ л ⁿ /г)	n	R^2
ПАН	57,30	0,37	0,9995	14,57	2,08	0,9567
Цт/ПАН	38,99	0,43	0,9996	10,94	2,56	0,9806

Таблиця 2. Результати X-променево-флюоресцентного аналізу розчинів Cr(VI) та зразків ПАН і Цт/ПАН до і після адсорбції

Концентрація Cr(VI) у вихідних розчинах, мг/л	Вміст Cr в зразках, %				
	До адсорбції в розчині	ПАН		Цт/ПАН	
		Після адсорбції в розчині	У зразку після адсорбції*	Після адсорбції в розчині	У зразку після адсорбції*
100	0,128±0,009	0,060±0,009	24,782±0,082	0,055±0,008	21,469±0,075
200	0,266±0,012	0,062±0,008	43,649±0,072	0,066±0,008	28,643±0,061
300	0,387±0,014	0,125±0,009	49,896±0,049	0,074±0,008	40,611±0,059
400	0,484±0,016	0,134±0,009	59,739±0,049	0,083±0,008	46,330±0,056
500	0,672±0,018	0,137±0,009	70,567±0,033	0,105±0,009	57,502±0,049

*Примітка: Зразки сухі

зв'язується макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище.

X-променево-флюоресцентний аналіз розчинів і сухих адсорбентів

Контроль за повнотою видалення Cr(VI) із розчинів і наявність залишкових його кількостей у розчинах після адсорбції, а також у сухих адсорбентах проводили за допомогою X-променево-флюоресцентного аналізу [13]. Слід зауважити, що визначення здійснювали стосовно загального вмісту хрому. Як видно з табл. 2, у розчинах після адсорбції наявна деяка кількість Cr, що може бути зумовлено як залишками Cr(VI), так і переходом деякої кількості Cr(III) у розчин після відновлення поліаніліном [13].

Зразки сухих адсорбентів містять Cr, очевидно, частково як у вигляді Cr(VI), так і у вигляді Cr(III), які добре зв'язані макромолекулами поліаніліну.

Висновки

Синтез і дослідження властивостей зразків ПАН, а також композиту Цт/ПАН показали, що ПАН на поверхні мікрочастинок Цт утворює пористі шари, які добре доступні для оксіаніонів Cr(VI). Для адсорбції Cr(VI) використову-

вали зразки ПАН і композиту Цт/ПАН, в яких ПАН був допований у процесі синтезу.

Видалення та адсорбція Cr(VI) зразками ПАН і Цт/ПАН за концентрацій вихідних розчинів 200–500 мг/л є двостадійним процесом. Збільшення початкової концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до деякого зменшення відсотків поглинання та значень величин адсорбції на першій стадії процесу зразками як ПАН, так і Цт/ПАН. Перебіг другої стадії адсорбції, яка очевидно відбувається як абсорбція, триваліша і також залежить від початкових концентрацій розчинів. У другій стадії досягається практично 98–99 % видалення Cr(VI) з досліджуваних розчинів.

Можна з високою достовірністю стверджувати, що адсорбція Cr(VI) відбувається за механізмами як неспецифічної (за допомогою електростатичних взаємодій), так і специфічної адсорбції (через хімічні взаємодії), тоді як контролюючою швидкістю стадією є процеси як дифузії з розчину до поверхні частинок адсорбента, так і дифузії в плівку (шар) ПАН на частинках Цт. Адсорбований Cr(VI) відновлюється Ем сіллю ПАН до Cr(III), який міцно зв'язаний макромолекулами ПАН, що забезпечує малі ризики його подальшого викиду в навколишнє середовище.

REFERENCES

1. Heeger A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, no. 36: 8475–8491. <https://doi.org/10.1021/jp011611w>.
2. Inzelt G. Recent advances in the field of conducting polymers. *J. Solid State Electr.*, 2017, **21**, no. 7: 1965–1975. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>.
3. Yatsyshyn M., Makogon V., Reshetnyak O., Demchenko P., Dumanchuk N., Stadnyk Yu. Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions. *Chem. Chem. Technol.*, 2016. No 4: 429–435.
4. Saraswat A., Kumar S. A topical study of electrochemical response of functionalized conducting polyaniline: An overview. *Eur. Polym. J.*, 2023, **182**: 111714. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111714>.
5. Ansari R. Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions. *Acta Chim. Slov.* 2006, **53**: 88–94.
6. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.*, 2013, **177**: 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
7. Eskandari E., Kosari M., Farahani D. A. et al. A Review on Polyaniline-Based Materials Applications in Heavy Metals Removal and Catalytic Processes. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **231**: 115901. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115901>.
8. Nasar A., Mashkoo F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, **26**: 5333–5356. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3990-y>.
9. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomater.*, 2013, **3**, no. 3: 498–523. <https://doi.org/10.3390/nano3030498>.
10. Jiang Y., Liu Z., Zeng G., Liu Y., Shao B., Li Z., Liu Y., Zhang W., He Q. Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, no. 7: 6158–6174. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3990-y>.

- org/10.1007/s11356-017-1188-3.
11. Karthik R., Meenakshi S. Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *J. Water Process Eng.*, 2014, **1**: 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>.
 12. Li D., Kaner R.B. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, no. 3: 968–975. <https://doi.org/10.1021/ja056609n>.
 13. Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M., Marchuk I., Dumanchuk N., Serliz R., Zelinsky A., Reshetnyak O. Cr(VI) adsorption by the polyaniline and zeolite/polyaniline–sulphuric acid composite. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.*, 2022, **63**: 314–336. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>.
 14. Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C.L., Franscescon F., Freitas L., de Mello J.M.M., Fiori M.A., Oliveira J.V., Dal M.J. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Saf. Environ. Protect.*, 2017, **105**: 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>.
 15. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 2010, **156**, no 1: 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
 16. Shaheen S.M., Derbalah A.S., Moghanm F.S. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *Inter. J. Environ. Sci. Develop.*, 2012, **4**, no. 4: 362–367. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.248>.
 17. Adam M.R., Salleh N.M., Othman M.H.D., Dzarfan M.H., Takeshi M., Hafizi A.M., Hafiz P.M., Ismail A.F., Rahman M.A., Juhana J. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane. *J. Environ. Manage.*, 2018, **224**: P. 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>.
 18. Nakamoto K., Ohshiro M., Kobayashi T. Mordenite zeolite–Polyethersulfone composite fibers developed for decontamination of heavy metal ions. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, **5**, no. 1: 513–525. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.031>.
 19. Nag M., Saffarzadeh A., Shimaoka T. Feasibility of Natural Zeolite for Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash: A Novel Approach. *J. Geosci. Environ. Protect.*, 2022, **10**, no 7: 70–86. <https://doi.org/10.4236/gep.2022.107005>.
 20. Sodha V., Gaur R., Bandyopadhyay R., Shahabuddin S. Zeolite-Based Nanocomposites for Wastewater Treatment / In book: Tailored Functional Materials. 2022: 295–306. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2572-6_23.
 21. Rosales-Landeros C., Barrera-Díaz C. E., Bilye B., Guerrero V.V., Núñez F.U. A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials. *Am. J. Anal. Chem.*, 2013, **4**, no. 7A: 8–16. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A002>.
 22. Costa M., Klein C. B. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans. *Crit. Rev. Toxicol.*, 2006, **36**, no. 2: 155–163. <https://doi.org/10.1080/10408440500534032>.
 23. Xia S., Song Z., Jeyakumar P., Shaheen S.M., Rinklebe J.O., Yong S., Bolan N., Wang H. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2019, **49**, no. 12: 1027–1078. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1564526>.
 24. Zhitkovich A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chem. Res. Toxicol.*, 2011, **24**: 1617–1625. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>.
 25. Gorny J., Billon G., Noiriél C., Dumoulin D., Lesven L., Madé B. Chromium behavior in aquatic environments: a review. *Environ. Rev.*, 2016, **24**, 4: 503–516. <https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>.
 26. Kan C.-C., Ibe A. H., Rivera K. K. P., Arazo R.O., de Luna M.D.G. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environ. Res.*, 2017, **27**, no. 4: 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>.
 27. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011.
 28. Tsiko U., Yatsyshyn M., German N., Kornyi S., Pandyak N., O. Reshetnyak O. Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.*, 2018, **59**, Pt. 2: 363–376. <https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>.
 29. Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M. Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped. *Visnyk Lviv Univ., Ser. Khim.*, 2018, **59**, Pt. 2: 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>.
 30. Shyaa A.A., Hasan O.A., Abbas A.M. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution. *J. Saudi Chem. Soc.*, 2015, **19**, no. 1: 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>.
 31. Ates A. Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions. *J. Colloid Inter. Sci.*, 2018, **523**: 266–281. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.115>.
 32. Zhang R.H., Ma H.Z., Wang B. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using polyaniline doped with sulfuric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, no. 20: 9998–10004. <https://doi.org/10.1021/ie1008794>.

Received 20.02.2023

M.S. Sydorko,

Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: mariia.sydorko@lnu.edu.ua

M.M. Yatsyshyn,

Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua

I.E. Marchuk,

Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: irina.marchuk@lnu.edu.ua

A.V. Zelinskiy,

Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: anatoliy.zelinskiy@lnu.edu.ua

O.V. Reshetnyak,

Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: oleksandr.reshetnyak@lnu.edu.ua

ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITE: SYNTHESIS AND ADSORPTIVE PROPERTIES REGARDING Cr(VI)

The article is devoted to the chemical synthesis of a zeolite/polyaniline (Zt/PAn) composite and a comparative (relative to polyaniline, PAn) study of some of its physicochemical properties, in particular, structural, thermal, and adsorptive (regarding Cr(VI)) characteristics. The results of the studies of spectral, thermal and electrical properties of the initial natural filler mineral (zeolite), synthesized individual samples of polyaniline and Zt/PAn confirmed that the latter are a composite. It was determined that the structure of the polymer in the synthesized samples of both individual polyaniline and the zeolite/polyaniline composite is mostly amorphous and corresponds to the emeraldine salt of sulfuric acid, which is deposited in the form of a thin film on the surface of polycrystalline particles of a finely dispersed mineral. The study of the thermal properties of the samples of individual polyaniline and composite showed that the polymer content in the composite is approximately 50%. The results of studying the adsorption capacity of PAn and Zt/PAn samples proved their high efficiency (98–99%) in removing of Cr(VI) from aqueous solutions. The study of the Cr(VI) adsorption kinetics at its content in the initial solutions of 200–500 mg/L showed that the process is two-stage, and the adsorption capacity of both samples of individual polyaniline and the zeolite/polyaniline composite depends on the concentration of the initial solutions. An increasing of the initial concentration of Cr(VI) in the solutions leads to a certain decreasing in absorption degree and values of adsorption at the first stage of the process by both samples of the PAn and the Zt/PAn. The course of the second stage of sorption, which obviously has the nature of absorption, is longer, but it is during this stage that almost 98–99% removal of Cr(VI) from the investigated solutions is achieved. In particular, it was established that with a Cr(VI) content of 500 mg/L in the investigated solution, the adsorption capacity of zeolite/polyaniline composite samples is 49 mg on 1 g of adsorbent. At the same time, additional studies showed that the adsorption capacity of polyaniline in the sample of the Zt/PAn composite (i. e., without taking into account the mass of finely dispersed mineral filler) reaches 93 mg/g for the identical content of Cr(VI) in the adsorption solution.

Key words: synthesis, polyaniline, zeolite/polyaniline, properties, Cr(VI) adsorption.