



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.221>  
УДК 54.057, 54.063, 66.081.4, 66.082

**Ю.В. НОСКОВ,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 50, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: yuriy.noskov@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4192-1733

**В.М. БЛИЗНЮК,**

Environmental Engineering & Earth Sciences, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA,

e-mail: vbлизny@clemson.edu

ORCID: 0000-0002-3883-6941

**О.А. ПУД,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України, 50, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: alexander.pud@gmail.com

ORCID: 0000-0002-0681-633X

## **ПОЛІАНІЛІН, ГАЛУАЗИТНІ НАНОТРУБКИ ТА ЇХ НАНОКОМПОЗИТ ЯК АДСОРБЕНТИ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ**

*Робота присвячена вивченню ефективності адсорбції метиленового синього та метилового оранжового на поліаніліновій основі (ПАНІ), галуазитних нанотрубках (ГНТ) та їх наноккомпозиті (ГНТ/ПАНІ). Поліанілін і наноккомпозит були отримані шляхом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну за відсутності та наявності ГНТ, з подальшим дедопуванням полімеру аміачною водою. Досліджено морфологію отриманих адсорбентів і встановлено їх термостабільність. Зокрема методом ТЕМ показано, що наноккомпозит складається з практично неагломерованих наночастинок з морфологією «ядро-оболонка». Частинок чистого полімеру досить агломеровані та формують масивні агрегати. Методом електронної спектроскопії вивчено зниження концентрації розчинів барвників при їх контакті з порошками адсорбентів. Встановлено, що наноккомпозит ГНТ/ПАНІ поглинає обидва барвники з децю вищою ефективністю, ніж ПАНІ основа, що пов'язано з його більш розвиненою поверхнею. Обробка отриманих результатів адсорбції обох барвників на досліджуваних адсорбентах за різними кінетичними моделями (псевдопершого і псевдодругого порядку та внутрішньочастинокова дифузія) показала, що у всіх випадках цей процес найкращим чином описується моделлю псевдодругого порядку, що вказує на хімічну природу цього процесу. Розрахована адсорбційна ємність отриманих матеріалів виявилася досить близькою до встановленої експериментально. Отримані зразки можуть бути використані як ефективні адсорбенти для очищення стічних вод від органічних барвників.*

**Ключові слова:** поліанілін, галуазит, наноккомпозит, адсорбція, органічні барвники.

### **Вступ**

Забруднення навколишнього середовища токсичними продуктами промисловості на сьогодні належать до важливих екологічних проблем, що вимагають термінового вирішення.

Так хоча в деяких галузях промисловості, таких як металургія і хімічні виробництва, стічні води більш-менш очищують і контролюють їх якість, все ще є галузі, де цьому приділяють занадто мало уваги, а між тим вони чинять значний негативний вплив на природу. Зокрема,

Цитування: Носков Ю.В., Близнюк В.М., Пуд О.А. Поліанілін, галуазитні нанотрубки та їх наноккомпозит як адсорбенти органічних барвників. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 3. С. 221—231. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.221>

до таких промислових галузей належить легка промисловість, з якої слід особливо відзначити текстильну, що споживає великі об'єми води та широко використовує різноманітні барвники, зокрема метиленовий синій (МС) [1–3]. Досить поширений барвник – метиловий оранжовий (МО), який, хоча і менше використовують у текстильній промисловості [4], проте його дуже часто застосовують як індикатор кислотності різних середовищ [5–8]; і це при тому, що він має мутагенні і канцерогенні властивості [9]. Тому пошук простих і дешевих методів очищення промислових стоків текстильних підприємств є важливим завданням. Адсорбція – один з найпростіших методів очищення води, що не потребує складної апаратури і дороговартісних реагентів. Перспективними адсорбентами можуть бути деякі органічні полімери, які містять активні функціональні групи, що можуть взаємодіяти з різноманітними сторонніми сполуками. Зокрема поліанілін (ПАНІ) характеризується простотою та низькою вартістю отримання, високою стабільністю і електропровідністю, низькою токсичністю та чутливістю до різних речовин [10–13]. ПАНІ прияманні також невисокий окисно-відновний потенціал, простота впливу на його властивості шляхом допування різними кислотами і здатність до фізико-хімічних взаємодій зі сполуками різних класів (через міжмолекулярні, зокрема водневі зв'язки та інші донорно-акцепторні й електростатичні взаємодії тощо) та, відповідно, достатньо висока адсорбційна здатність [14–16] завдяки наявності в його макромолекулах великої кількості функціонально активних елементів, таких як аміно- та іміно-групи, хіноїдні та ароматичні кільця, позитивні заряди. Адсорбційною поведінкою ПАНІ можна керувати шляхом допування його макромолекул специфічними кислотами. Ще однією з безсумнівних переваг ПАНІ є можливість формування на його основі нанокомпозитів з іншими ефективними адсорбентами різної природи, зокрема з деякими наноструктурованими неорганічними природними мінералами, наприклад галуазитом [17–19]. Цей мінерал складається зі скручених у рулон алюмосилікатних нанотрубок, що характеризуються високорозвиненою поверхнею з великою площею, на якій розташовано

багато заряджених атомів і груп ( $-O-$ ,  $-OH$ ) [20]. Відомо, що галуазит добре адсорбує деякі органічні барвники, зокрема метиленовий синій [21].

На сьогодні є достатня кількість робіт, присвячених вивченню адсорбційних властивостей ПАНІ, допованого різноманітними кислотами, а також його композитів з органічними та неорганічними матеріалами. Однак ПАНІ без допанта (ПАНІ основа) в цьому плані не виправдано обділений увагою, хоча він також містить активні групи, здатні як вступати у хімічні реакції з забруднюючими агентами, так і формувати фізичні зв'язки з їх молекулами (водневі, Ван-дер-Ваальсові та  $\pi$ - $\pi$  взаємодії з ароматичними та хіноїдними кільцями ( $\pi$ - $\pi$  stacking)) [22].

Ми присвятили нашу роботу порівняльному дослідженню здатності адсорбентів на основі дедопанованого ПАНІ видаляти з водних середовищ токсичні сполуки на прикладі двох барвників, які широко використовуються в легкій і хімічній промисловості – МС і МО. Як адсорбенти слугували чиста ПАНІ основа, її нанокомпозит з галуазитними нанотрубками (ГНТ) та чисті ГНТ. Однак як зручний підхід до порівняльного оцінювання адсорбційної здатності ми використали постійний спектральний моніторинг зниження характеристичних піків у спектрах барвників у їх водних розчинах, які у дифузійному режимі (без перемішування) контактують із шаром порошку відповідного адсорбента, розташованого на дні 1 см спектральної кювети. Слід відзначити, що хоча такий підхід і не дає абсолютних значень адсорбційної здатності адсорбентів на відміну від відомого методу поглинання адсорбата адсорбентом з виходом на насичення і з аналітичним визначенням концентрації залишкового адсорбата, однак він є зручним і швидким методом порівняльної характеристики як особливостей кінетики процесів адсорбування барвників з їх розчинів безпосередньо у спектрофотометричній кюветі, так і ефективності адсорбентів, і, крім того, дає змогу працювати з невеликими об'ємами розчинів і за низьких концентрацій адсорбатів і адсорбентів.

### **Матеріали**

Анілін перед використанням очищували вакуумною перегонкою. *l*-толуолсульфоокислоту

моногідрат виробництва *Merk*, перексодисульфат амонію (АПС), галуазитні нанотрубки (*Sigma*), метиленовий синій (МС) і метиловий оранжовий (МО) (*Sigma*) використовували без будь-якої попередньої підготовки.

#### Отримання поліанілінової основи та її наноккомпозиту з галуазитом

На першому етапі роботи шляхом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну у водному розчині *n*-толуолсульфокислоти, а також окремо в середовищі водної дисперсії ГНТ з цією ж кислотою, отримували чистий ПАНІ та його наноккомпозит у допованих (сольових) формах. До водного розчину кислоти концентрації 0,0717 моль/л додавали стільки ж аніліну та перемішували протягом 0,5 год. Затим цей розчин охолоджували до  $T = 4-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В окремій емкості розчиняли у 5 г води ініціатор полімеризації (перексодисульфат амонію) з розрахунку 1,25 моль на 1 моль аніліну. Затим розчин ініціатора повільно приливали до розчину анілінової солі та при постійному перемішуванні витримували протягом 24 год за термостатичних умов за  $T = 4-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Композит ГНТ/ПАНІ отримували аналогічним чином, тільки до розчину анілінової солі перед синтезом присипали порошок галуазиту за співвідношення  $[\text{анілін}]/[\text{ГНТ}] = 25/75$  мас. %.

Після синтезу отримані зразки виділяли шляхом фільтрування та промивали їх на фільтрі водою. Далі їх дедопували (видаляли кислоту) в аміачній воді концентрації 0,1 моль/л протягом доби. Знову виділяли фільтруванням, ретельно промивали водою на фільтрі та сушили за кімнатної температури, а потім досушували під вакуумом за  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Методика вивчення взаємодії поліанілінової основи та композиту ГНТ/ПАНІ з барвниками

Дослідження адсорбції МС і МО проводили в нейтральному середовищі ( $\text{pH} = 7$ ) за такою методикою: в 1 см кварцеву кювету присипали 5 мг відповідного порошку адсорбента і дуже повільно, по стінці кювети, приливали туди 3,5 мл водного розчину цільової сполуки. Вихідні концентрації розчину МС становили  $1,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а МО –  $1,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Потім знімали в режимі постійного моніторингу зміну електронного спектра такого розчину на спектрометрі *Shimadzu UV3600i plus* у діапазоні 200–1100 нм з певним інтервалом протягом 30 год. за кімнатної температури ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Зниження концентрації барвника в розчині визначали за зменшенням величини оптичної густини його довгохвильового максимуму, використовуючи попередньо зняті калібрувальні криві, оброблені за методом МНК. У разі МС цей максимум був близько 665 нм, а для МО – 466 нм.

Для кількісного порівняння ефективності досліджуваних адсорбентів їх адсорбційну ємність (тобто масу поглинутого адсорбата в мг на грам адсорбента) та відсоток поглинутого адсорбата розраховували за рівняннями (1–2) [23–24]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

$$A(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0}, \quad (2)$$

де:  $Q_e$  – рівноважна адсорбційна ємність матеріалу (мг/г);  $A(\%)$  – відсоток поглинутого

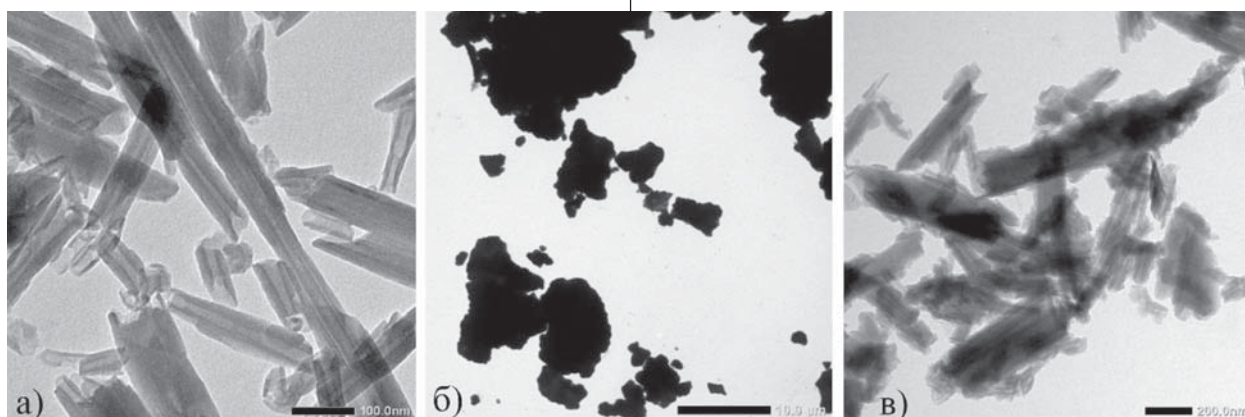


Рис. 1. Електронні мікрофотографії (ТЕМ): а – ГНТ; б – ПАНІ основа; в – композит ГНТ/ПАНІ



адсорбата;  $C_0$  – вихідна концентрація барвника (мг/л);  $C_e$  – рівноважна концентрація барвника (мг/л);  $V$  – об'єм експериментального розчину (0,0035 л);  $m$  – маса адсорбента (0,005 г).

## Методи дослідження

Морфологію зразків вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на мікроскопі *JEM-1400* фірми *Jeol*.

Функціональний склад адсорбентів досліджували в їх таблетках з бромідом калію методом інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (ІЧ-Ф) за допомогою спектрометра *Brucker Vertex 70* з роздільною здатністю  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Термостабільність нанокompatитів характеризували методом термогравіметрії на дериватографі марки *Paulik & Erdey* при нагріванні від кімнатної температури до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагрівання  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  у повітряній атмосфері.

## Результати дослідження та їх обговорення

### Морфологія адсорбентів

ТЕМ знімок ГНТ показує їх лінійну морфологію та наявність у них внутрішньої порожнини (рис. 1а). Їх довжина лежить у межах  $0,5\text{--}1,5 \text{ мкм}$ , зовнішній діаметр  $50\text{--}80 \text{ нм}$ , а внутрішній –  $10\text{--}30 \text{ нм}$ . ПАНІ основа на мікрорівні являє собою безформні шматки (рис. 1б) розміром від сотень нанометрів до десятків мікрон. Однак у разі нанокompatиту морфологія поліанілінової компоненти кардинально відрізняється від чистого полімеру (рис. 1в), що, як раніше було показано [25], свідчить про вплив специфічних взаємодій між усіма учасниками процесу полімеризації на стан полімеру, який утворюється. З ТЕМ знімка на рис. 1 в чітко видно, що фактично вся поверхня нанотрубок вкрита шаром полімеру у формі наноструктурованого неод-норідного за товщиною шару (від  $20$  до  $50 \text{ нм}$ ), який сформований, переважно, продовгуватими наночастинками розміром від  $50$  до  $280 \text{ нм}$ . Загалом ТЕМ знімки підтверджують, що отримані нанокompatитні частинки мають типову морфологію «ядро-оболонка», де ядрові галузитні нанотрубки зовні вкриті поліаніліновою оболонкою [25].

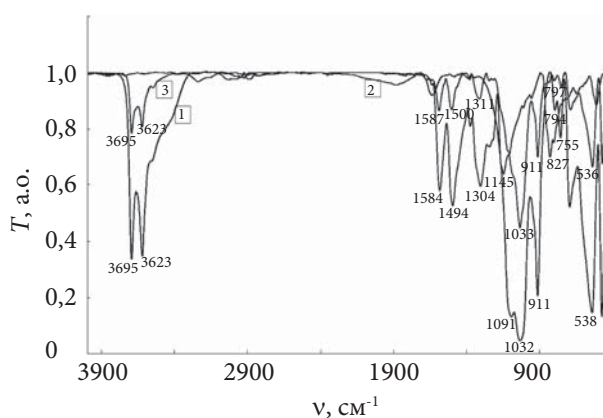


Рис. 2. ІЧ-Ф-спектри: 1 – ГНТ; 2 – ПАНІ основа; 3 – композит ГНТ/ПАНІ

### Функціональний склад адсорбентів

ІЧ-Ф-спектри, підтверджують наявність поліанілінової основи та її специфічні взаємодії з галузитом у нанокompatиті ГНТ/ПАНІ (рис. 2). Так інтенсивний характеристичний пік ПАНІ за  $827 \text{ см}^{-1}$ , пов'язаний з позаплощинними С–Н коливаннями в *n*-дизаміщених кільцях [26], у композиті стає ледь помітним, а характеристична смуга цього полімеру за  $1145 \text{ см}^{-1}$ , пов'язана з коливаннями в протонуваних групах  $\text{Q}=\text{NH}^+$  [26], у нанокompatиті практично не детектується. Смути ПАНІ за  $1494$  і  $1584 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають деформаційним коливанням бензеноїдних і хіноїдних кілець [26], у нанокompatиті зміщуються на  $3\text{--}6 \text{ см}^{-1}$  в довгохвильову область. Галузитні нанотрубки, як алюмосилікатні структури, характеризуються специфічним розташуванням атомів алюмінію та кремнію. Так алюміній в них локалізований лише на внутрішній поверхні, а кремній – на зовнішній [27–28]. Відповідно в процесі полімеризації аніліну макромолекули ПАНІ, які формуються в середовищі, осідають на поверхні ГНТ, формуючи зв'язки з кремнійвмісними структурами, але не зачіпають алюмінійвмісні. Така специфіка може викликати зміщення характеристичних смуг у ІЧ-Ф-спектрах кремнійвмісних груп у композиті, тоді як смуги алюмінійвмісних групи залишатимуться на місці. Як видно з рис. 2, спектральні смуги  $911$ ,  $3623$  і  $3695 \text{ см}^{-1}$  зумовлені коливаннями  $\text{Al-OH}$  та  $\text{AlO-H}$  зв'язків [27–28] відповідно, в спектрі нанокompatиту займають ті ж положення, що й у чистому галузиті. Смути коливань кремнійвмісних груп у композиті дещо зміщують-

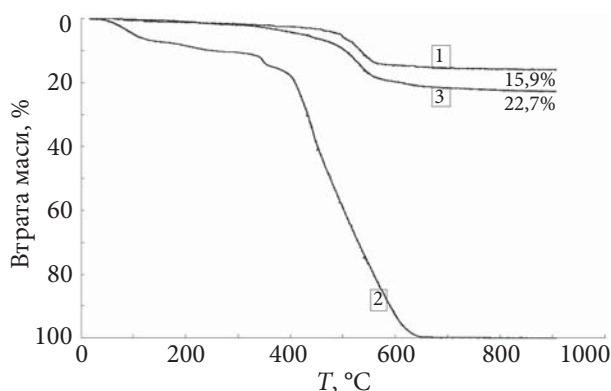


Рис. 3. Термогравіметричні криві: 1 – ГНТ; 2 – ПАНІ основа; 3 – композит ГНТ/ПАНІ

ся та змінюють форму, в порівнянні з такими для чистого мінералу, що вказує на певні взаємодії між їх поверхнею та полімерними макромолекулами. Зокрема піки коливань Si–O зв'язків наявні за 1032 і 1091  $\text{см}^{-1}$  у ІЧ-спектрі ГНТ [27–28]. Однак у наноккомпозиті перший практично не змінює положення і розташований за 1033  $\text{см}^{-1}$ , а другий майже зникає, перетворюючись на слабке плече за 1110  $\text{см}^{-1}$ . Смуга симетричних коливань зв'язків Si–O–Si за 794  $\text{см}^{-1}$  [27–28], у спектрі наноккомпозиту зміщується до 797  $\text{см}^{-1}$ , а смуги перпендикулярних і деформаційних коливань зв'язку Si–O–Al [27–28] за 755 і 538  $\text{см}^{-1}$  в спектрі ГНТ, у композитах зміщуються до 750 і 536  $\text{см}^{-1}$  відповідно. Різниця в положенні характеристичних смуг ПАНІ і ГНТ у наноккомпозиті, порівняно з чистими сполуками, підтверджує специфічні взаємодії між його компонентами.

#### Термостабільність адсорбентів

Термограма ГНТ (рис. 3, крива 1) містить три ділянки втрат маси, які відповідають [29] випаровуванню фізично адсорбованої води (до 1 %) до  $T=100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ , потім при нагріванні до  $T=200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  втрачається приблизно до 4 % маси через випаровування води між шарами структури ГНТ [29]. При подальшому нагріванні до  $T=600\text{ }^\circ\text{C}$  маса ГНТ знижується ще на 16 % через видалення структуральної (зв'язаної з ГНТ) води. ПАНІ основа, хоч і має достатньо високу термостабільність, розкладається повністю в декілька стадій [30]. Так значний вміст адсорбованої вологи в дослідженому полімері зумовлює помітну втрату маси (близько 7 %) вже при нагріванні до  $T=100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ . Плавні втрати маси за температури від 150 до 300  $^\circ\text{C}$

(рис. 3, крива 2) можуть бути викликані випаровуванням побічних продуктів синтезу і дедопування, що не були повністю вимиті при очищенні полімеру. За температури вище 300  $^\circ\text{C}$  макромолекули ПАНІ починають розкладатися (рис. 3, крива 2) [30]. Зокрема в температурному діапазоні 300–400  $^\circ\text{C}$  відбувається міжмолекулярне зшивання поліанілінових ланцюгів з утворенням фенозинових циклів [30]. Більше того, за умов термоокиснювальної деструкції, за  $T=300\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  можуть відбуватися паралельні процеси окиснення та розривання макромолекул з деструкцією бензеніодних і хіноїдних кілець й утворенням спочатку фрагментів з оксимними, а після їх дегідратації – нітрильними групами [30, 31].

Термогравіметрична крива наноккомпозиту за формою досить схожа на таку для чистого ГНТ (рис. 3, крива 3), однак за температури вище 320  $^\circ\text{C}$  вона більш круто спадає і в кінці виходить на нижчі значення маси, що зумовлено, очевидно, повним вигоранням полімерної складової. Віднімаючи кінцеві значення залишку композиту і чистого галузити, ми визначили, що вміст ПАНІ основи у вихідному наноккомпозиті становив 6,8 мас. %. Порівнюючи криві 2 і 3 можна побачити, що композит втрачає масу більш полого, ніж чистий ПАНІ, в тому ж температурному діапазоні. Це є ще одним підтвердженням (разом з ІЧ-Ф-спектрами) взаємодії між складовими компонентами синтезованого наноккомпозиту ГНТ/ПАНІ. Ймовірно, такі взаємодії дещо сприяють покращенню термостабільності полімеру.

#### Адсорбція барвників

Обрані барвники мають різну природу. Як видно з рис. 4, де наведено їх структурні формули, метиленовий синій є сполукою катіонного типу, а метиловий оранжовий – аніонного.

Електронний спектр МС містить 3 характеристичні піки різної інтенсивності (245, 292 і 665 нм) [32], з яких довгохвильовий пік

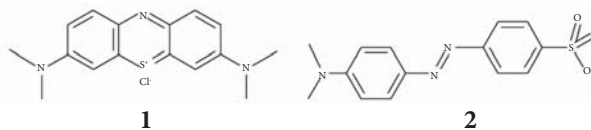


Рис. 4. Структурна формула метиленового синього (1) і метилового оранжового (2)

(665 нм) найвищий. Використовуючи цей пік, ми відслідковували зміни концентрації МС під час його взаємодії з порошками адсорбентів, розраховували їх адсорбційну ємність за рівнянням (1) і відсоток поглинутого барвника за рівнянням (2). Виявилось, що ПАНІ основа і наноккомпозит поглинають МС з досить близькою ефективністю, однак нижчою ніж чисті ГНТ (рис. 4).

Отримані кінетичні криві адсорбції типові [33–35] і з них видно, що за умов дослідження ПАНІ основа загалом видаляє з розчину майже 85 % МС за 30 год, її наноккомпозит з ГНТ – близько 89 %, а чисті галуазитні нанотрубки – майже 97 %. З отриманих кривих кінетичної залежності адсорбції МС (рис. 5) видно, що цей процес, як і у разі подібних адсорбційних систем [33–35], можна умовно розділити на дві стадії, перша з яких для всіх адсорбентів коротка і реалізується з великою швидкістю, однак з різною ефективністю. Так, за першу хвилину контакту з розчином МС ПАНІ поглинув лише 1,2 мас. % МС, наноккомпозит – понад 20 мас. %, а ГНТ – близько 66 мас. % (рис. 4).

Після першого швидкого (1 хв) етапу адсорбція МС на ПАНІ основі та її наноккомпозиті уповільнюється з часом на другому етапі, асимптотично наближаючись до сталого, максимально досяжного для умов дослідження і близького за величиною для обох адсорбентів, рівня. Загалом адсорбційна здатність таких недопованих ПАНІ-вмісних матеріалів, за відсутності заряджених груп, базується, як було сказано раніше, на здатності ланок і функціональних груп ПАНІ (бензеноїдні та хіноїдні кільця, імідні та амініні атоми азоту) вступати в різні взаємодії (водневі зв'язки, Ван-дер-Ваальсові взаємодії,  $\pi$ - $\pi$  стекінг, тощо [22]). Навіть у разі наноккомпозиту ГНТ/ПАНІ адсорбція відбувається переважно на ПАНІ, який покриває поверхню ГНТ, блокуючи до неї доступ барвника з розчину. Водночас, дещо краще поглинання наноккомпозитом можна пояснити як більш розвиненою його поверхнею, так і, можливо, неповним покриттям поверхні ГНТ поліаніліном.

Враховуючи близьку природу поверхні ПАНІ основі та її майже суцільних оболонок на ядрових ГНТ (див. розділ «Морфологія адсорбентів»), вищу майже в 17 разів ефективність поглинання на першому етапі на

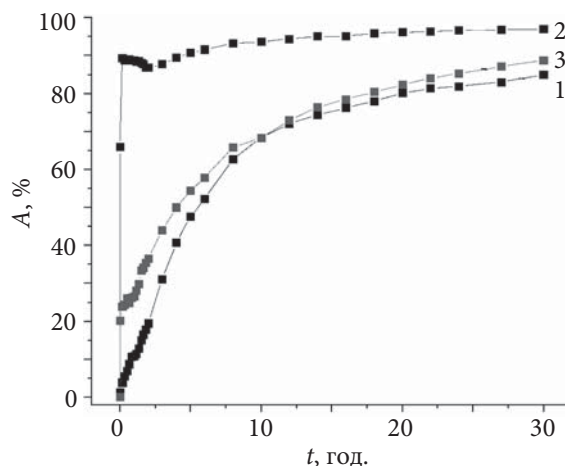


Рис. 5. Кінетичні криві адсорбції метиленового синього на: ПАНІ основі (1); ГНТ (2); наноккомпозиті ГНТ/ПАНІ (3) протягом 30 год.

наноккомпозиті можна, очевидно, пояснити його наноструктурованою морфологією і, відповідно, більшою поверхнею та кращою доступністю центрів адсорбції для молекул МС. Водночас, близькість величин і швидкості адсорбції на другому етапі в обох випадках, при очевидному невичерпанні МС у розчині, свідчить, що молекули МС адсорбуються з розчину саме на вже зайнятій адсорбатом після першого етапу поверхні, і її розмір, відповідно, вже має менше значення, ніж на першому етапі.

На відміну від цього, на чистих ГНТ процес адсорбції МС на першому етапі відбувається значно швидше, з наступним другим етапом повільної асимптотичної адсорбції МС, яка, як видно з нахилу асимптоти, близька за швидкістю до другого етапу на ПАНІ-вмісних адсорбентах (рис. 5). Найвищі швидкість і ефективність адсорбції МС на ГНТ на першому етапі зумовлені, очевидно, електростатичною природою їх взаємодії. Дійсно, МС є катіонним барвником [36], а поверхня ГНТ негативно заряджена (дзета-потенціал ГНТ у деіонізованій воді становить близько -12 мВ [37]), відповідно катіони барвника притягуються до поверхні ГНТ.

Перебіг процесів адсорбції на ПАНІ, ГНТ і їх наноккомпозиті змінюється у разі барвника аніонного типу – МО. Як і у разі МС, спектр МО містить кілька характеристичних максимумів (228, 271 і 465 нм) [38], з яких довгохвильовий найінтенсивніший. Його ми використали для

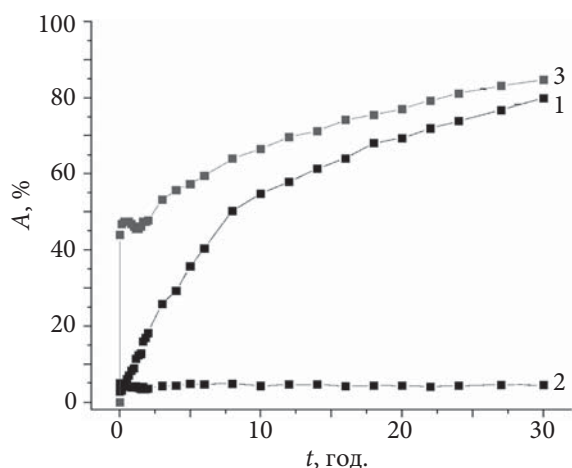


Рис. 6. Кінетичні криві адсорбції метилового оранжевого на: ПАНІ основі (1); ГНТ (2); композиті ГНТ/ПАНІ (3) протягом 30 год.

встановлення концентрації цього барвника в розчинах під час його взаємодії з адсорбентами за умов дослідження та розраховали їх адсорбційну ємність і відсоток поглинутого барвника, як і для попереднього випадку. На рис. 6 наведено кінетичні криві адсорбції МО в розчинах при взаємодії з дослідженими адсорбентами.

Хоча криві залежності адсорбції МО для ПАНІ і наноккомпозиту (рис. 6) і подібні до кривих адсорбції МС (рис. 5), очевидно є дещо більша різниця поглинання ними МО на початку адсорбційного процесу. Зокрема, за першу хвилину чистий полімер поглинає близько 3 мас. % барвника, а наноккомпозит – майже 44 %. Однак чисті ГНТ виявилися найгіршим адсорбентом для цього разу, оскільки поглинули за першу хвилину і далі за весь час експерименту (30 год) менше 5 мас. % МО за умов дослідження. Така низька адсорбційна здатність ГНТ щодо МО узгоджується з відомими даними [39]. На відміну від ГНТ, ПАНІ і його наноккомпозит з ГНТ доволі інтенсивно поглинають барвник до кінця експерименту (понад 80 мас. % на ПАНІ та понад 85 мас. % на

ГНТ/ПАНІ), при цьому різниця ефективності адсорбції між ними зменшується з часом, що вказує на переважне поглинання МО саме полімером у складі наноккомпозиту (рис. 6, криві 1 і 2). Дещо краща ефективність адсорбції на композиті зумовлена більш якісною морфологією полімеру в його випадку, оскільки ця система є наноструктурованою. Поступове зниження швидкості поглинання з часом у всіх випадках зумовлене виходом на насичення поверхневого шару адсорбентів. Така значна відмінність ефективності поглинання МО між ПАНІ і ГНТ зумовлена негативними зарядами на поверхні ГНТ, про що було зауважено раніше. Так якщо у разі катіонного барвника МС ці заряди його притягують, то у разі МО, який є аніонним барвником, відбувається відштовхування його аніонів.

Для кількісного порівняння питомої ефективності досліджуваних адсорбентів їх рівноважну адсорбційну ємність ( $Q_e$ ) розраховували за рівнянням (1) (див. Експериментальну частину вище). Як видно з поданих у табл. 1 даних, всі адсорбенти за умов дослідження мають вищу адсорбційну ємність щодо МС, ніж щодо МО, але різниця не надто велика за винятком випадку ГНТ. Галузит найкраще поглинає МС, але не набагато краще за наноккомпозит, проте дуже слабо адсорбує МО. ПАНІ і ГНТ/ПАНІ поглинають обидва барвники на доволі близькому рівні, однак композит все ж є кращим адсорбентом в обох випадках.

Враховуючи результати кінетичних досліджень адсорбції обох барвників, серед досліджених нами матеріалів ПАНІ основу та її наноккомпозит з ГНТ можна розглядати як універсальні адсорбенти, з яких, однак, останній має очевидну перевагу завдяки дещо вищій ефективності та швидкості адсорбції за вмісту ПАНІ основі навіть нижчого, ніж 7 мас. %.

Для кращого розуміння природи процесів адсорбції барвників на використаних адсорбентах ми розраховали їх кінетичні

Таблиця 1. Отримані значення концентрації барвників на початку і в кінці експериментів і встановлені величини адсорбційної ємності ПАНІ, ГНТ і ГНТ/ПАНІ

№	Зразок	Метиленовий синій			Метилловий оранжевий		
		$C_0$ , мг/л	$C_e$ , мг/л	$Q_e$ , мг/г	$C_0$ , мг/л	$C_e$ , мг/л	$Q_e$ , мг/г
1	ПАНІ	5,6	0,80	3,35	4,545	0,770	2,64
2	ГНТ	5,6	0,15	3,81	4,545	4,333	0,15
3	ГНТ/ПАНІ	5,6	0,59	3,50	4,545	0,550	2,80



Таблиця 2. Розраховані за рівнянням моделі псевдодругого порядку кінетичні параметри адсорбції барвників на ПАНІ, ГНТ і ГНТ/ПАНІ

№	Зразок	Метиленовий синій		Метиловий оранжовий	
		$Q_e$ , мг/г	$K_2$ , г/(мг·хв)	$Q_e$ , мг/г	$K_2$ , г/(мг·хв)
1	ПАНІ	3,40	0,00091	2,74	0,00096
2	ГНТ	3,85	0,02600	0,15	1,45000
3	ГНТ/ПАНІ	3,65	0,00200	2,87	0,00470

параметри у відповідності з різними адсорбційними моделями, які описуються рівняннями: псевдопершого порядку (3), псевдодругого (4) та внутрішньочастинкової дифузії (5) [23–24]:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

$$Q_t = K_1 t^{0,5} + C, \quad (5)$$

де:  $Q_e$  і  $Q_t$  – адсорбційна ємність в рівноважному стані і в певний момент часу ( $t$ );  $K_1$ ,  $K_2$  і  $K_i$  – адсорбційні константи для псевдопершого, псевдодругого порядку і внутрішньочастинкової дифузії відповідно;  $C$  – товщина приграничного шару. Ці значення отримують при підгонці методом найменших квадратів прямої залежності  $\log(Q_e - Q_t)$  та  $t/Q_t$  від часу, а також  $Q_t$  від  $t^{0,5}$  (для третьої моделі).

Побудувавши криві графічної залежності для всіх трьох моделей, ми встановили, що коефіцієнти кореляції для псевдопершого порядку і внутрішньочастинкової дифузії нижчі за 0,9 (у деяких випадках значно нижчі), для залежності  $t/Q_t$  від  $t$  цей коефіцієнт перевищував це значення в усіх випадках. Це означає, що для опису вивчених процесів адсорбції найкраще підходить модель псевдодругого порядку. Використовуючи значення нахилу прямих і точки їх перетину з осями, отримані з графіків  $t/Q_t$  від  $t$ , було розраховано константи адсорбції ( $K_2$ ) та адсорбційну ємність у рівноважному стані кожного адсорбента ( $Q_e$ ) щодо МС і МО. Отримані значення наведені в табл. 2.

Модель псевдодругого порядку вказує на хімічну природу цих процесів (хемосорбція). Тобто адсорбція обох барвників на вивчених зразках адсорбентів переважно зумовлена

хімічною взаємодією їх молекул з функціональними групами на поверхні адсорбента. Як видно з табл. 2, розраховані значення адсорбційної ємності цих матеріалів щодо обох барвників доволі близькі до отриманих експериментально (табл. 1), що вказує на прийнятність цієї моделі для опису процесів адсорбції вивчених барвників на ПАНІ, ГНТ і їх нанокompозиті.

## Висновки

Отримано нові адсорбенти для очищення водних середовищ від поширених промислових барвників різної природи (катіонної і аніонної) – метиленового синього та метилового оранжового. Ці адсорбенти являють собою поліанілінову основу та її нанокompозит з гаулазитними нанотрубками. Їх синтез шляхом хімічної окиснювальної полімеризації аніліну з подальшим дедопуванням дав змогу сформувати матеріали основної природи з морфологією типу «ядро(ГНТ)-оболонка(ПАНІ)» у разі нанокompозиту та агломерованих наночастинок у разі чистого ПАНІ. Зокрема показано, що нанокompозити мають витягнуту форму. Встановлено, що в ІЧ-Ф-спектрах нанокompозиту ГНТ/ПАНІ характеристичні смуги компонентів зміщені порівняно зі смугами чистих компонентів. Це, а також дані термогравиметрії, свідчать про специфічні фізико-хімічні взаємодії між макромолекулами ПАНІ і ГНТ у композиті.

На відміну від стандартних методик дослідження адсорбційної здатності різних матеріалів шляхом активного перемішування дисперсії адсорбента в розчині адсорбата, ми використали дифузійну молекулу барвників з водних розчинів до поверхні порошоків адсорбентів без активного перемішування, що дало змогу спостерігати за перебігом процесу адсорбції, ідентифікувати окремі його стадії та порівняти їх швидкість. Зокрема виявлено, що незалежно від типу барвника, а у разі ПАНІ і нанокompозиту ГНТ/ПАНІ швидкість і ефективність адсорбції досить близькі. Розрахунок кінетики адсорбції проведено з використанням різних кінетичних моделей і встановлено, що для цих адсорбентів і барвників найкраще підходить модель псевдодругого порядку, а це свідчить про хімічну природу цих процесів



(хемосорбцію). Встановлені значення адсорбційної ємності отриманих матеріалів вказують на можливість і перспективність їх використання з комерційною метою для очищення промислових стоків.

**Подяка:** Автори роботи вдячні професору

Юрію Львову (Yuri Lvov) з Інституту Мікрровиробництва Технологічного Університету Луїзіани, США (Institute for Micromanufacturing, Louisiana Tech University, USA) за надання галузитних нанотрубок.

## REFERENCES

1. Garg V., Amita M., Kumar R., Gupta R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 2004, **63**, no. 3: 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.03.005>.
2. Beyene H.D., Habtu N.G. Removal of methylene blue dye from textile wastewater using activated carbon prepared from rice husk. *Int. J. of Innova. and Sci. Res.*, 2014, **9**, no. 2: 317–325. ISSN: 2351-80.
3. Hamed M.M., Ahmed I.M., Metwally S.S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *J. of Industr. and Engin. Chem.*, 2014, **20**, no. 4: 2370–2377. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.015>.
4. Green F.J. *The Sigma-Aldrich handbook of stains, dyes and indicators*. Milwaukee, Wisconsin: Aldrich Chemical Company Inc., 1990: 461. ISBN-13:978-0-94163322-2.
5. Duhan M., Kaur R. Adsorptive removal of methyl orange with polyaniline nanofibers: an unconventional adsorbent for water treatment. *Environmen. Tech.*, 2020, **43**, no. 23: 2977–2990. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1593511>.
6. Sandberg R.G., Henderson G.H., White R.D., Eyring E.M. Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange. *The J. of Phys. Chem.*, 1972, **76**, no. 26: 4023–4025. <https://doi.org/10.1021/j100670a024>.
7. Fortunate P.S., Misael S.N. Removal of methyl orange (MO) from water by adsorption onto modified local clay (kaolinite). *Phys. Chem.*, 2016, **6**, no. 2: 39–48. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20160602.02>.
8. Lafi R., Hafiane A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *J. of the Taiwan Instit. of Chem. Engin.*, 2016, **58**: 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035>.
9. Wojna 'rovits L., Taka 'cs E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: an overview. *Radiation Phys. and Chem.*, 2008, **77**: 225–244. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.05.003>.
10. Pron A., Ranou P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**: 135–190. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00043-0).
11. Nalwa H.S. *Handbook of organic conductive molecules and polymer*. 2, Wiley, 1997. ISBN: 978-0-471-96813-9.
12. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polym. Sci.*, 2009, **34**: 783–810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
13. Gao X., Jing X., Li Y., Zhu J., Zhang M. Synthesis and characterization of phosphorized polyaniline doped with phytic acid and its anticorrosion properties for Mg-Li alloy. *J. of Macromol. Sci., Part A: Pure and App. Chem.*, 2018, **55**, no. 1: 24–35. <https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1387485>.
14. Ansari R., Mohammad Z.M., Keivani M.B., Khah A.M. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using polyaniline conducting polymer as a novel adsorbent. *J. Adv. Sci. Res.*, 2011, **2**: 27–34. ISSN: 0976-9595.
15. Stejskal Ja. Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition. *Chem. Papers*, 2020, **74**: 1–54. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00982-9>.
16. Lyu W., Li J., Trchová M., Wang G., Liao Y., Bober P., Stejskal Ja. Fabrication of polyaniline/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite hybrid aerogels toward efficient adsorption of organic dye pollutants. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **435**: 129004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129004>.
17. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, 2005, **40**: 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
18. Kamble R., Ghag M., Gaikawad S., Panda B.K. Halloysite nanotubes and applications: a review. *J. Adv. Scient. Res.*, 2012, **3**, no. 2: 25–29. ISSN: 0976-9595.
19. Rawtani D., Agrawal Y.K. Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2012, **30**: 282–295.
20. Khodagholy D., Doublet T., Gurfinkel M., Quilichini P., Ismailova E., Leleux P., Herve T., Sanaur S., Bernard C. Highly conformable conducting polymer electrodes for in vivo recordings. *Advanc. Mat.*, 2011, **23**, no. 36: H268–H272. <https://doi.org/10.1002/adma.201102378>.

21. Zhao M., Liu P. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, 2008, 112: 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.018>.
22. Martinez C., Iverson B.L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.*, 2012, 3: 2191–2201. <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>.
23. Duhan M., Kaur R. Phytic acid doped polyaniline nanofibers: an advanced adsorbent for methylene blue dye. *Environmen. Nanotech. Monitoring & Management*, 2019, 12: 100248. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100248>.
24. Duhan M., Kaur R. Adsorptive removal of methyl orange with polyaniline nanofibers: an unconventional adsorbent for water treatment. *Environmen. Tech.*, 2020, 43, no. 23: 2977–2990. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1593511>.
25. Noskov Yu., Ogurtsov N., Bliznyuk V., Lvov Yu., Myronyuk I., Pud A. Synthesis and properties of core-shell halloysite–polyaniline nanocomposites. *Applied Nanoscience*, 2022, 12: 1285–1294. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01812-9>.
26. Trchova M., Moravkova Z., Šeděnkova I., Stejskal J. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline. *Chemical Papers*, 2012, 66: 415–445. <https://doi.org/10.2478/s11696-012-0142-6>.
27. Meng Y., Wang M., Tang M., Hong G., Gao J., Chen Y. Preparation of robust superhydrophobic halloysite clay nanotubes via mussel-inspired surface modification. *Applied Sciences*, 2017, 7: 1129. <https://doi.org/10.3390/app7111129>.
28. Gaaz T.S., Sulong A.B., Kadhum A.A.H., Al-Amiery A.A., Nassir M.H., Jaaz A.H. The impact of halloysite on the thermo-mechanical properties of polymer composites. *Molecules*, 2017, 22: 838. <https://doi.org/10.3390/molecules22050838>.
29. Feng J., Fan H., Zha D., Wang L., Jin Z. Characterizations of the formation of polydopamine-coated halloysite nanotubes in various pH environments. *Langmuir*, 2016, 32: 10377–10386. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02948>.
30. Trchová M., Matějka P., Brodinová J., Kalendová A., Prokeš J., Stejskal J. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base. *Polym. Degrad. and Stabil.*, 2006, 91, no. 1: 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.022>.
31. Pielichowski K. Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline. *Solid State Ion.*, 1997, 104: P. 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00396-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00396-2).
32. Melgoza D., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J.M. Comparative efficiencies of the decolourisation of methylene blue using Fenton’s and photo-Fenton’s reactions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009, 8: 596–599. <https://doi.org/10.1039/b817287k>.
33. Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M., Marchuk I., Dumanchuk N., Serkiz R., Zelinskyi A., Reshetniak O. Adsorbtsiia Cr(VI) polianilinom ta kompozytom tseolit/polianilin-sulfatna kyslota. *Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriiia khimichna*, 2022, Vypusk 63: 314–336. ISSN 2078-5615. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>.
34. Siryk O.O., Samchenko Yu.M., Poltoratska T.P., Kryklyia S.O., Trokhymchuk A.K. Adsorbtsiia barvnykiv riznoi pryrody na porystykh sorbentakh na osnovi polivinilformaliiu. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2019, 6: 54–60. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.06.054>.
35. Zhao M., Liu P. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 112: 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.018>.
36. Sakr F., Alahiane S., Sennaoui A., Dinne M., Bakas I., Assabbane A. Removal of cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution by adsorption on two type of biomaterial of South Morocco. *Materials Today: Proceedings*, 22, part 1: 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.101>.
37. Ba Th.L., Alkurdi A.Q., Lukács I.E., Molnár J., Wongwises S., Gróf G., Szilágyi I.M. A novel experimental study on the rheological properties and thermal conductivity of halloysite nanofluids. *Nanomaterials*, 2020, 10: 1834. <https://doi.org/10.3390/nano10091834>.
38. Hadi H.M., Wahab H.S. Visible Light Photocatalytic Decolourization of Methyl orange using N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Al-Nahrain University*, 2015, 18, no. 3: 1–9. <https://doi:10.22401/JNUS.18.3.01>.
39. Xie Y., Qian D., Wu D., Ma X. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168: 959–963. <https://doi:10.1016/j.cej.2011.02.031>.

Received 25.05.2023

*Yu. V. Noskov,*

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 50 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,

e-mail: yuriy.noskov@gmail.com

*V.N. Bliznyuk,*

Environmental Engineering & Earth Sciences, Clemson University, Clemson, SC 29634, USA,

e-mail: vbizny@clemson.edu

*A.A. Pud,*

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 50 Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,

e-mail: alexander.pud@gmail.com

#### POLYANILINE, HALLOYSITE NANOTUBES AND THEIR NANOCOMPOSITE AS ADSORBENTS FOR ORGANIC DYES

This work is devoted to the study of the adsorption efficiency of methylene blue and methyl orange dyes by polyaniline base (PANI), halloysite nanotubes (HNTs), and their nanocomposite (HNTs/PANI). PANI and the nanocomposite were prepared by the chemical oxidative polymerization of aniline in the absence and presence of HNTs followed by subsequent dedoping by ammonia solution. The morphology and thermal stability of the adsorbents were explored. In particular, the TEM method showed that the nanocomposite consisted of practically non-agglomerated nanoparticles with a “core-shell” morphology. Particles of pure polymer are quite agglomerated and form massive aggregates. The kinetics of decreasing the concentration of dyes in solutions upon their contact with adsorbent powders was studied by the method of electron spectroscopy. The HNTs/PANI nanocomposite was found to absorb both dyes with slightly higher efficiency than the PANI base probably due to more developed surface of the former. Processing of the obtained results of adsorption of both dyes on the studied adsorbents according to different kinetic models (pseudo-first and pseudo-second order and intraparticle diffusion) showed that in all cases this process is best described by the pseudo-second order model, which indicates the chemical nature of adsorption. The calculated adsorption capacity of the adsorbents under study appeared to be quite close to the experimental one. These materials can be used as effective adsorbents for cleaning wastewaters from organic dyes.

*Key words:* polyaniline, halloysite, nanocomposite, adsorption, organic dyes.