

К. В. Рябченко, Е. С. Яновська, О. Ю. Кичкирук, В. А. Тьортих

Адсорбційні властивості композита силікагель-поліанілін щодо катіонів перехідних металів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. М. Зайцевим)

*Шляхом *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну в присутності частинок силікагелю синтезовано композит силікагель-поліанілін. Встановлено, що модифікований поліаніліном кремнезем виявляє адсорбційну активність щодо мікрокількостей іонів Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) і Fe(III) у нейтральному та лужному середовищах.*

Композити на основі неорганічних оксидів та поліаніліну відрізняються відносною простою синтезу, порівняно низькою собівартістю і цікавими поліфункціональними властивостями, які дозволяють застосовувати такі матеріали для створення сенсорних систем, антикорозійних покриттів, стаціонарних фаз у хроматографії, нових адсорбентів та каталізаторів. У статтях [1, 2] було встановлено, що поліанілін (ПАН), *in situ* іммобілізований на поверхні частинок природних мінералів різної хімічної природи (сапонітової глини Українського Поділля, карельського шунгіту та сокирницького кліноптилоліту), виявляє значну адсорбційну активність щодо аніонів форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) та As(V). При цьому отримані композити характеризуються високою швидкістю адсорбції зазначених іонів та значною сорбційною ємністю, що дозволяє використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, передконцентрування і регенерації хром-, молібден-, вольфрам- та арсенвмісних відходів, ефективно очищати стічні води від фосфат-іонів. Адсорбційні властивості композитів кремнезем-поліанілін відносно катіонів практично не вивчалися. Мета даної роботи полягала в дослідженні адсорбційних властивостей силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном (СГ-ПАН) щодо катіонів перехідних металів.

У випадку використання як носіїв пористих силікагелей з відносно жорсткою структурою неорганічного каркасу властивості отриманих композитів з ПАН істотно залежать від умов синтезу та кількості нанесеного полімеру [3]. Іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю фірми “Merck” з розміром частинок 0,1–0,2 мкм (питома поверхня 256 м²/г, середній розмір пор 12 нм) здійснювали шляхом одностадійної окиснювальної полімеризації аніліну впродовж доби аналогічно [3]. Згідно з даними [4, 5], за обраних умов синтезу та співвідношень концентрацій реагентів поліанілін на поверхні силікагелю існує у вигляді емеральдинової основи. Синтез композита контролювали методами ІЧ спектроскопії та електронної спектроскопії дифузійного відбиття. Перерахований на поглинання спектр дифузійного відбиття збігається з електронним спектром поглинання поліаніліну [6, 7], що підтверджує іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю.

З метою визначення концентрації поліаніліну, іммобілізованого за обраних умов синтезу на поверхні кремнезему, був здійснений термогравіметричний аналіз композита. З ТГ-даних

розраховано, що до складу синтезованого композита СГ-ПАН входить близько 10% полімеру, концентрація ПАН на поверхні становить 111,1 мг/г [3].

Дослідження сорбційних властивостей композита СГ-ПАН проводили у статичному режимі. Для цього використовували 0,1 г адсорбенту на 25 мл розчинів хлоридів або нітратів Pb(II), Cu(II), Mn(II) Fe(III), Ni(II), Co(II), фіксуючи рівноважні концентрації катіонів спектрофотометричним (за методиками [8]) чи атомно-абсорбційним методами. Ступінь адсорбції іонів металів визначали аналогічно [9].

У ході досліджень залежності ступеня адсорбції катіонів перехідних металів композитом СГ-ПАН до робочих розчинів металів додавали 0,1 н стандартні буферні розчини у співвідношенні 1 : 5 (5 мл на кожні 25 мл робочого розчину). При цьому в початкових розчинах перехідних металів, узятих для досліджень, формувались первинні координаційні сфери різної хімічної природи, в яких залежно від хімічного складу буфера домінували аква-, аміно-, цитратні або хлоридні ліганди. В процесі взаємодії цих комплексів з поверхнею модифікованого кремнезему адсорбція металоіонів може здійснюватися: входженням атомів нітрогену в первинну координаційну сферу металу з утворенням на поверхні адсорбенту відповідних різнолігандних комплексів; іонним обміном з поверхнею первинних аніонних комплексів металів; осадженням гідроксоформ металів на поверхні композита у лужному середовищі (рН ≥ 9).

Найкращі умови адсорбції досліджених катіонів перехідних металів синтезованим композитом демонструє табл. 1. З даних таблиці видно, що синтезований адсорбент виявляє задовільну адсорбційну здатність відносно досліджених катіонів у лужному середовищі, де найкраще вилучає мікрокількості іонів Fe(III) на фоні аміачного буфера (рН 8,0) у вигляді $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})$ та мікрокількості іонів Pb(II), Cu(II), Mn(II) Ni(II) Co(II) у вигляді аквагідроксокомплексів (рН 9,1). Кількісної адсорбції не було зафіксовано для жодного з досліджених катіонів. Виявлено, що композит СГ-ПАН не виявляє адсорбційної активності у кислому середовищі. Наведені результати можна пояснити тим, що, по-перше, у кислому середовищі відбувається протонізація атомів нітрогену емеральдинової форми поліаніліну з формуванням позитивного заряду поверхні сорбенту [10], що утруднює її взаємодію з комплексними катіонами металів. По-друге, спостерігається додаткова до комплексоутворення адсорбція, яка полягає у осадженні гідроксоформ металів, наявних у лужному середовищі при (рН ≥ 9), на поверхні композита.

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого композита щодо адсорбції катіонів металів (рис. 1) свідчать про те, що при поглинанні іонів Pb(II), Mn(II),

Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції катіонів перехідних металів на поверхні композита силікагель-поліанілін від кислотності та хімічного складу середовища

Катіон	Оптимальні область рН і буферний розчин	Інтервал початкових концентрацій солі металу, ммоль/г	Максимальний ступінь вилучення металу, %
Cu(II)	9,1 боратний	0,0063–0,63	85,3
Co(II)	9,1 боратний	0,0068–0,68	86,7
Fe(III)	8,0 аміачно-ацетатний	0,015–0,67	56,0
Pb(II)	6,9 фосфатний	0,0013–0,02	53,3
Ni(II)	9,1 боратний	0,0068–0,68	78,1
Mn(II)	9,1 боратний	0,01–0,63	72,8

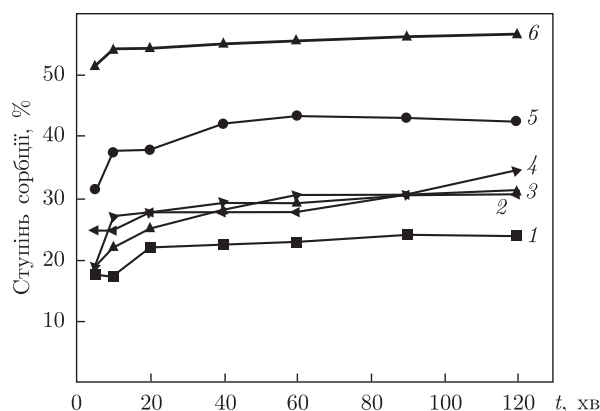


Рис. 1. Кінетика вилучення катіонів перехідних металів композитом силікагель-поліанілін: 1 — Fe(III), 2 — Cu(II), 3 — Ni(II), 4 — Co(II), 5 — Mn(II), 6 — Pb(II) при оптимальних значеннях рН для кожного з металів

Ni(II) та Fe(III) адсорбційна рівновага встановлюється достатньо швидко, менше ніж за 20 хв. Для іонів Cu(II) рівновага настає лише протягом 1 год, а для Co(II) — за 1,5 год контакту, що може опосередковано свідчити про окиснення іонів кобальту (II) на поверхні композита з подальшим формуванням комплексів Co(III).

Для встановлення сорбційної ємності композита СГ-ПАН були досліджені ізотерми сорбції іонів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III). Оскільки при збільшенні вмісту досліджених металів у вихідних розчинах вище 20 мкг/мл їх гідросокомплекси досягають добутку розчинності і випадають в осад, то для побудови ізотерм сорбції досліджених катіонів використовували водні розчини солей без додавання буферних розчинів. Експерименти проводили з початковими кількостями солей металів у розчині від 0,0005 до 0,15 ммоль у розрахунок на 1 г сорбенту. Отримані результати представлено в табл. 2: сорбційна ємність синтезованого композита є вищою за таку для вихідного силікагелю щодо всіх досліджених іонів металів. Проте при адсорбції з водних розчинів солей металів без додавання буферів вона є незначною.

Для дослідження будови різнолігандних комплексів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III), утворених вихідними аквакомплексами за участю центрів поверхні композита СГ-ПАН, були зняті спектри дифузійного відбиття та перераховані в електронні спектри поглинання. Електронні спектри поглинання різнолігандних комплексів Fe(III), Mn(II) та Pb(II) з ПАН на поверхні силікагелю мають подібний вигляд, зокрема широку смугу переносу заряду метал-ліганд при $\lambda_{\max} = 500\text{--}700$ нм, інтенсивність якої є вищою, ніж у самого

Таблиця 2. Порівняння сорбційної ємності композита силікагель-поліанілін та вихідного силікагелю щодо іонів щодо іонів перехідних металів за аналогічних умов адсорбції

Катіон	Сорбційна ємність композита силікагель-поліанілін		Сорбційна ємність вихідного силікагелю
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г
Mn(II)	0,028	1,54	0,016
Fe(III)	0,020	1,12	0,015
Pb(II)	0,004	0,83	0,003
Co(II)	0,027	1,59	0,022
Ni(II)	0,074	4,37	0,001
Cu(II)	0,030	1,92	0,005

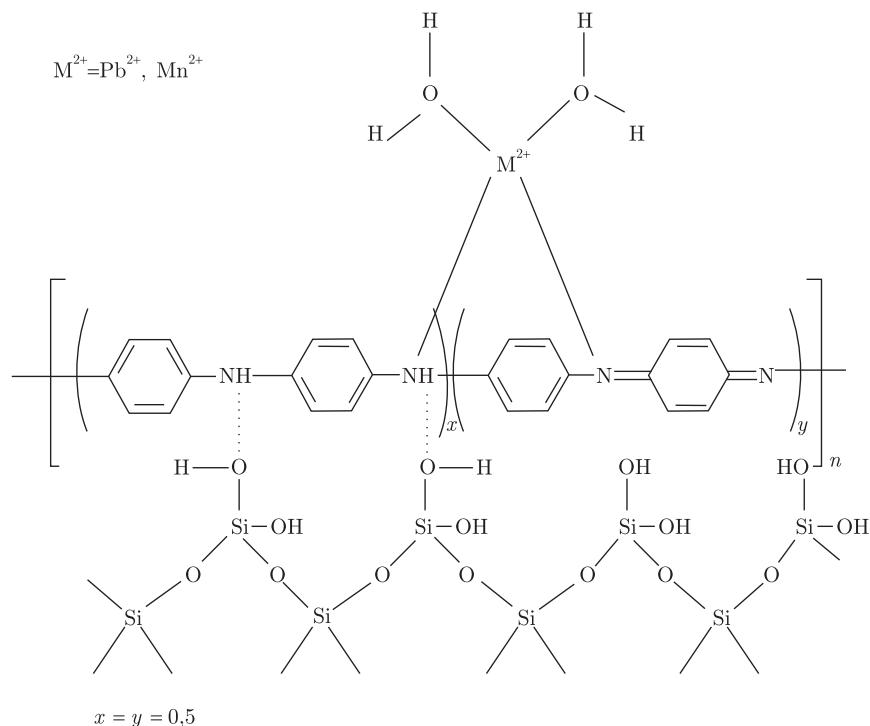


Рис. 2. Схематична будова різнолігандних комплексів Pb(II) та Mn(II) на поверхні композита силікагель-поліанілін

поліаніліну, що свідчить про входження атомів нітрогену поліаніліну в координаційні сфери металів у процесі адсорбції і утворення різнолігандних комплексів, можливу будову яких наведено на рис. 2. Електронні спектри різнолігандних комплексів Cu(II), Co(II) та Ni(II) на поверхні СГ-ПАН мають складний характер, що свідчить про утворення на поверхні композита різних за будовою комплексів.

Таким чином, силікагель з *in situ* іммобілізованим поліаніліном виявляє слабку комплексотвірну активність щодо катіонів Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) та Fe(III). Проте наявність в складі нанесеного полімеру –NH-груп дозволяє у майбутньому здійснити на поверхні поліаніліну закріплення комплексотвірних реагентів шляхом амінометилювання для підсилення комплексотвірної здатності адсорбенту щодо катіонів перехідних металів.

1. Будняк Т. М., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Кичкирук О. Ю. Адсорбційні властивості природних мінералів з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Mo(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 43–47.
2. Будняк Т. М., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Вознюк В. І. Адсорбційні властивості композиту сокирницький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва // Доп. НАН України. – 2011. – № 3. – С. 141–145.
3. Рябченко К. В., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Кичкирук О. Ю. Адсорбційні властивості силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 6. – С. 167–172.
4. Вознюк В. І., Тьортих В. А., Янишпольський В. В., Оніщенко Ю. К. Наноккомпозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – № 9. – С. 140–144.
5. Aboutanos V., Barisci J. N., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G. Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites // Synthetic Metals. – 1999. – **106**. – P. 89–95.

6. Sapurina I., Riede A., Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films. Film formation // Ibid. – 2001. – **123**. – P. 503–507.
7. Яцишин М., Лиходід А. Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // Вісн. Львів. ун-ту. – 2009. – **50**. – С. 324–329.
8. Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов. – Москва: Мир, 1971. – 502 с.
9. Yanovska E. S., Tertykh V. A., Kichkiruk O. Yu., Dadashev A. D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction // Adsorpt. Sci. and Technol. – 2007. – **25**, No 1–2. – P. 81–87.
10. Nascimento G. M., Temperini M. A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // Europ. Polym. J. – 2008. – **44**. – P. 3501–3511.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
Державний університет ім. Івана Франка,
Житомир
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.06.2012

Е. В. Рябченко, Э. С. Яновська, О. Ю. Кичкирук, В. А. Тертых

Адсорбционные свойства композита силикагель-полианилин по отношению к катионам переходных металлов

Путем in situ окислительной полимеризации анилина в присутствии частиц силикагеля синтезирован композит силикагель-полианилин. Установлено, что модифицированный полианилином кремнезем проявляет адсорбционную активность по микроколичествам ионов Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Fe(III) в нейтральной и щелочной средах.

K. V. Ryabchenko, E. S. Yanovska, O. Yu. Kichkiruk, V. A. Tertykh

Adsorption properties of the composite silica gel-polyaniline with respect to cations of transition metals

Composite silica gel-polyaniline has been synthesized by in situ oxidative polymerization of aniline in the presence of silica particles. Silica modified with polyaniline was found to show the adsorption activity toward microamounts of Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III) ions under neutral and alkaline conditions.