

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.130>

*Михайло ЯЦИШИН¹, Вероніка ДОЖДЖАНИК¹, Соломія НЕСТЕРІВСЬКА¹,
Нестор ГЕРМАН¹, Роман СЕРКІЗ¹, Наталя ДУМАНЧУК²,
Олександр РЕШЕТНЯК¹*

СИНТЕЗ КОМПОЗИТІВ ЦЕОЛІТ/ПОЛІАНІЛІН ТА ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ Cr (VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

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

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

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом за співвідношення 1 : 1,1 (M : M) у водному розчині 0,5 M H₂SO₄ синтезовано зразки поліаніліну та композитів на основі цеоліту природного походження та поліаніліну за масових співвідношень анілін : цеоліт у реакційній суміші рівних 1 : 1, 1 : 5 та 1 : 10.

З'ясовано, що структура поліаніліну та композитів цеоліт/поліанілін є здебільшого аморфна з незначним включенням кристалічної фази поліаніліну у стані емеральдинової солі сульфатної кислоти. Між макромолекулярними ланками поліаніліну та поверхнею цеоліту наявна міжфазова взаємодія завдяки утворенню водневого зв'язку. Поліанілін у зразку синтезованого поліаніліну та і в зразках цеоліт/поліанілін перебуває у допованому стані – емеральдинової солі сульфатної кислоти, що є важливим чинником для використання цих зразків як адсорбентів у числі і Cr (VI).

Адсорбційні дослідження виявили, що поліанілін і композити цеоліт/поліанілін ефективно з практично 100 % видаленням сорбують іони Cr(VI) із водних розчинів. За результатами досліджень запропоновано прості у приготуванні, екологічні та високоефективні адсорбенти на основі цеоліту та поліаніліну для видалення Cr (VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, цеоліт, композити, структура, адсорбція Cr(VI).

Вступ

Проблема утилізації Cr (VI) вже давно турбує наукові групи різних країн [1, 2]. Відомо, що Cr (VI) є досить поширений забруднювач водного середовища планети та входить до двадцятки найбільш небезпечних важких металів [3] і є високо канцерогенною речовиною. Як відходи різних виробництв у вигляді стічних вод і завдяки високій розчинності сполуки Cr (VI) є у природних водах. Наявність у водних середовищах сполук Cr (VI) шкідливо впливає на живі організми, а у разі

використання для споживання потрапляють в очищену воду і завдяки біоаккумуляції в організмі та його високої токсичності завдаючи непоправної шкоди здоров'ю людини [3]. Найчастіше хром існує в природі у двох різних станах окиснення: Cr (III) і Cr (VI). Сполуки Cr (VI) розчинні, токсичні, канцерогенні, а аніон Cr (VI) завдяки високій рухливості в 500 разів шкідливіший порівняно з Cr (III) [4]. Однак Cr (III) є дуже важливим мікроелементом, зокрема для регулювання функції інсуліну в організмі людини, обміну ліпідів і білків тощо. Всесвітня організація охорони здоров'я рекомендує максимальний рівень забруднення Cr (VI) в питній воді 0,05 мг/л [5], тоді як загальний рівень хрому має бути нижче 2 мг/л відповідно до положень USEPA [6].

Впродовж тривалого часу електропровідні полімери (ЕПП), а особливо поліанілін (ПАН) [7–11], поліпірол (ППі) [12, 13], кополімер поліанілін-поліпірол [14], композит ПАН/ППі [15], політіофен [16] та композити різних ЕПП [17] і поліаніліну, зокрема, з матеріалами природного походження – кремнезема [18], монтморилоніта [19], сепіоліта [20] і звичайно цеоліта [21–23], та інших активно досліджують для очищення води від іонів Cr (VI).

Зацікавленість адсорбційною здатністю ПАН загальну формулу якого зазвичай представляють у вигляді $[(-B-NH-B-NH-)_y(-B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$, в якій *B* і *Q* відповідають ароматичним циклам C_6H_4 бензенної і хіноїдної форм, відповідно, пов'язана з аміно- ($-NH-$) та іміно ($-N=$) групами макромолекулярних ланцюгів, а *y* – кількість відновлених (*B*), 1-*y* – кількість окиснених (*Q*) одиниць, *x* – загальне число відновлених і окиснених одиниць у макромолекулі ПАН [24].

Хімічна та фізична універсальність ПАН полягає у великій кількості можливих форм-станів, серед яких важливими є три форми-стани, які відповідають основам, тобто лейкомінеральдин (ЛЕм), емеральдин (Ем) і пернігранілін (ПНАн) [25]. Відповідно, цим основам для ПАН властиві і відповідні солеві форми-стани. Вільна пара електронів, наявна на атомах нітрогену макромолекулярних ланцюгів ПАН, може утворювати координаційний зв'язок з позитивними іонами металу, адсорбованого з розчину. Завдяки хорошим відновлювальним властивостям цих форм-станів поліаніліна Cr (VI) може бути ефективно відновлений до Cr (III) [26]. Результатом цього є перехід ПАН з ЛЕМ до Ем або до ПНАн, або Ем до стану ПНАн [25, 26]. Поліанілін і його композити з різними речовинами та матеріалами є ефективними адсорбентами і здатні адсорбувати 100 % Cr (VI) за короткий до 60 хв проміжок часу [9, 20, 27, 28].

Серед методів синтезу ПАН існує декілька тенденцій, з яких важливими є отримання: – наноструктурованого ПАН з різною морфологією частинок; – нанокомпозитів ПАН з різними речовинами; – ПАН в кристалічному стані; – ПАН в аморфному стані. Практично в усіх випадках утворений поліанілін має високу питому поверхню. Однак будь-який ПАН, а особливо використовуваний як адсорбент повинен мати низьку схильність до агрегації, що робить його легкодоступним для адсорбату. Оптимальним варіантом для розв'язання цього завдання може бути нанесення ПАН на різні високодисперсні матеріали з розвинутою поверхнею, зокрема природні мінерали [29–31], які слугують матрицями-носіями. Надра України багаті на різні природні мінерали, серед яких чільне місце займає цеоліт (Цт), який завдяки розвиненій поверхні може слугувати прекрасною матрицею-носієм для ЕПП і зокрема ПАН [32].

Ми синтезували ПАН і композити цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН), в яких ПАН є допований H_2SO_4 у процесі синтезу і дослідили їх як дешеві, доступні та прості в

приготуванні матеріали для видалення Cr (VI) із водних розчинів. Адсорбційні властивості зразків ПАН та композитів Цт/ПАН порівняно з цеолітом.

2. Реактиви, матеріали та методики дослідження

2.1. Реактиви та матеріали

Для хімічного синтезу ми використовували такі реактиви та матеріали: анілін (Ан) заздалегідь перегнаний під вакуумом, амоній пероксодисульфат (АПС) (виробник Aldrich); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 готували з фіксаналів фірми "Merck". Розчини $K_2Cr_2O_7$ готували з фіксаналів Черкаського заводу хімічних реактивів. Для синтезу композитів використовували цеоліт Сокирянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок менше 20 мкм і заздалегідь просушеним за 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного цеоліту, описаний в [33].

2.2. Методика синтезу ПАН

Наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М водному розчині H_2SO_4 . 2,67 г АПС теж розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . Впродовж години до розчину Ан прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали на лійці Бюхнера 400 мл дистильованої води до нейтральної реакції фільтрату за допомогою водоструменевої помпи і колби Бунзена.

2.3. Методика синтезу композита Цт/ПАН

Для синтезу зразка Цт/ПАН наважку Ан (1 г) розчиняли в 80 мл 0,5 М H_2SO_4 , а наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 . До розчину аніліну додавали різну кількість Цт (1 г, або 5 г, або 10 г) і за допомогою механічної мішалки перемішували впродовж години, потім впродовж другої години прикапували розчин АПС і перемішували ще годину. Композити Цт/ПАН промивали і виділяли як і ПАН.

2.4. Методика підготовки зразків для досліджень

Синтезовані зразки сушили у вакуумній шафі за температури 50 °С і зрідженні 0,9 кГ см⁻², подрібнювали і використовували. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН були допованими H_2SO_4 в процесі синтезу і залежно від вмісту ПАН мали від зелено-чорного до зеленого забарвлення за малого вмісту ПАН. Залежно від вмісту Цт зразки композитів позначено Цт/ПАН (1), Цт/ПАН (5) і Цт/ПАН (10) – в дужках зазначено вміст Цт (в г) у зразках.

2.5. Методи досліджень властивостей зразків

Дифрактограми зразків реєстрували за допомогою дифрактометра марки ДРОН-5-04 з Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) з кроком сканування $2\theta = 0,01^\circ$ в межах $2\theta = 5 - 45^\circ$. 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 [34]. Для визначення опору проводили 10-те разове вимірювання опорів таблетованих зразків за допомогою Rigol DM 3 068. Адсорбційні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за смугою поглинання електронного спектра за

350 нм, який записували в межах 300–600 нм із кроком 10 нм. Товщина кварцової кювети становила 2 мм. Зображення поверхні та рентгенівський мікроаналіз проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА 102-01.

2.6. Методика адсорбційного дослідження

Розведенням вихідного $8,4 \times 10^{-3}$ М водного розчину $K_2Cr_2O_7$ готували серію розчинів меншої концентрації і фотометрували. На рис. 1, а, як приклад, зображено УФ-спектри $4,2 \times 10^{-3}$ М та $0,42 \times 10^{-3}$ М розчинів $K_2Cr_2O_7$. Як видно з рис. 1, а, інтенсивність смуги з піком за 350 нм, яка відповідає поглинанню іона $Cr_2O_7^{2-}$, залежить від його концентрації і використана нами як характеристика для визначення концентрації Cr (VI). За результатами дослідження серії розчинів аналізу побудовано градувальну криву (див. рис. 1, б), яку використовували для визначення рівноважних концентрацій іонів Cr (VI) у досліджуваних розчинах.

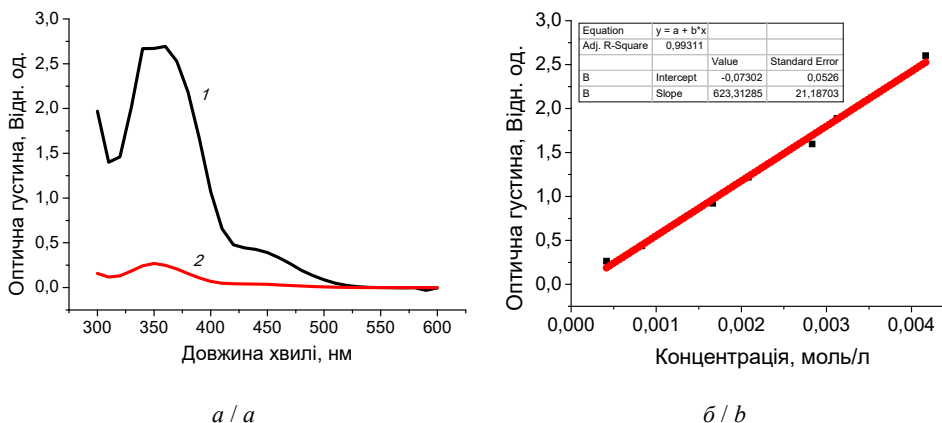


Рис. 1. Спектри поглинання (а) водних розчинів $K_2Cr_2O_7$, М: 1 – 0,0042; 2 – 0,00042 та градувальна крива (б).

Fig. 1. Absorption spectra (a) of aqueous $K_2Cr_2O_7$ solutions, M: 1 – 0,0042; 2 – 0,00042 and graduation curve (b).

Наважку адсорбента (ПАН чи композитів Цт/ПАН) заливали 10 мл відповідного розчину $K_2Cr_2O_7$ фіксували час і через певний проміжок часу відбирали проби об’ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету, додавали краплю розчину NaOH і фотометрували. Кількість адсорбованої речовини визначали за градувальною кривою (див. рис. 1, б). Температура дослідження становила 20 ± 1 °С.

Відсоток поглинання (П %) Cr (VI) з розчину розраховували за рівнянням

$$P \% = 100 (C_0 - C_p) / C_0, \tag{1}$$

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням:

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \tag{2}$$

де A_p – кількість Cr (VI) адсорбованого за рівноваги, моль/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.

3. Результати та обговорення

3.1. Структура ПАН і композитів Цт/ПАН

Важливою характеристикою ПАН і його композитів із різними матеріалами як адсорбентів є структура полімеру. Дифрактограми та ІЧ–ФП-спектри синтезованих зразків, а також Цт зображено на рис. 2. Вигляд дифрактограм ПАН, композитів Цт/ПАН і Цт відповідає таким, які описано в [21, 32, 33] і засвідчує про допований стан ПАН. Дифрактограми зразків Цт/ПАН містять практично ті ж піки, що й дифрактограма зразка Цт (див. рис. 2 *a*, *криві 2–5*), тільки меншої інтенсивності, яка підтверджує покриття частинок Цт шаром поліаніліну. Як видно з дифрактограм (рис. 2, *a*), поліанілін в зразках ПАН і Цт/ПАН має аморфну структуру (наявність широкого гало в межах $2\theta = 15\text{--}35^\circ$), що дуже важливо для перебігу процесу адсорбції. Однак наявність двох слабких характеристичних піків за $2\theta = 20,5^\circ$ і $25,2^\circ$ засвідчують про вміст невеликої кількості кристалічної фази ПАН у структурі зразків. Вміст ЕмО ПАН ($2\theta = 20,5^\circ$) є практично сумірний із вмістом його ЕмС ($2\theta = 25,2^\circ$) у вигляді гідросульфату ПАН.

ІЧ–ФП-спектри зразків зображено на рис. 2, *б* і вони відповідають ПАН, композитам Цт/ПАН і Цт [19, 27, 32, 33]. Дві інтенсивні характеристичні смуги за ~ 1548 і ~ 1489 cm^{-1} (див. рис. 2, *б* *крива 1*) відповідають валентним коливанням хіноїдного (*Q*) і бензеноїдного (*B*) кілець макромолекул ПАН і є ознакою структур з чергуванням хіноїдних і бензеноїдних кілець у макромолекулярному ланцюгу [19, 27, 32, 33].

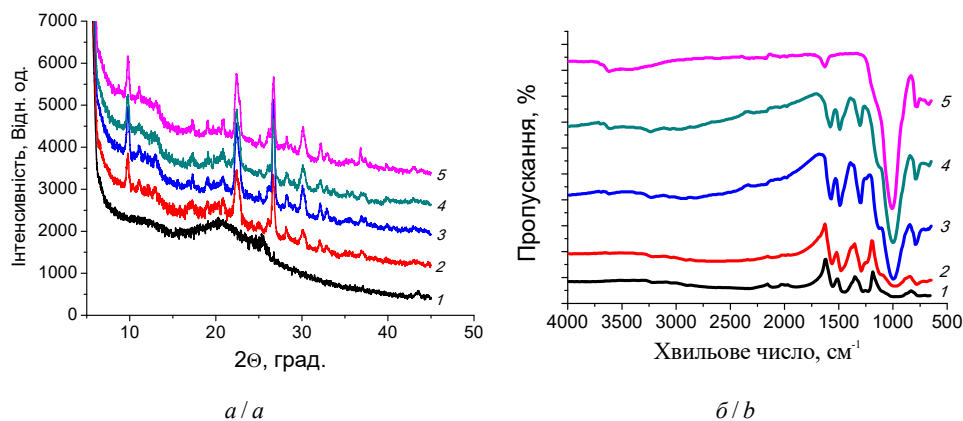


Рис. 2. Дифрактограми (*a*) і ІЧ–ФП-спектри (*б*) зразків:
1 – ПАН; 2 – Цт/ПАН (1); 3 – Цт/ПАН (2); 4 – Цт/ПАН (3); 5 – Цт.

Fig. 2. X-ray diffractograms (*a*) and FT-IR spectra (*b*) of following samples:
1 – PAN; 2 – Zt/PAN (1); 3 – Zt/PAN (2); 4 – Zt/PAN (3); 5 – Zt.

В ІЧ–ФП-спектрах композитів ці піки є зміщеними в бік вищих значень хвильових чисел Q на $\sim 10\text{--}27\text{ см}^{-1}$, а B на $46\text{--}54\text{ см}^{-1}$ стосовно ІЧ–ФП-спектра ПАН (див. рис. 1, б). Дещо менші зміщення властиві й для інших характеристичних смуг. Характеристичні смуги за $1\ 298$ і $\sim 1\ 245\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням C–N і C–N⁺ зв'язкам відповідно і засвідчують про протонований стан ПАН, тобто утворення емеральдинової солі ПАН [25, 32]. Зміщення основних характеристичних смуг в ІЧ–ФП-спектрах зразків Цт/ПАН стосовно характеристичних смуг ПАН, пов'язане з міжфазовою взаємодією між поверхневими –ОН групами цеоліту та макромолекулами ПАН завдяки утворенню водневих зв'язків [32, 33, 35].

Підтвердженням протонованого стану ПАН, тобто наявності кислоти-допанта H₂SO₄ у складі зразка ПАН та в зразках Цт/ПАН є також значення питомих електропровідностей (σ) цих зразків (див. табл. 1).

Таблиця 1

Значення питомої електропровідності зразків. $T = 293 \pm 1\text{ К}$

Table 1

The value of the specific electrical conductivity of the samples. $T = 293 \pm 1\text{ К}$

Зразок	$\sigma \times 10^3, \text{ См/см}$
ПАН	0,36
Цт/ПАН (1)	0,05
Цт/ПАН (5)	0,03
Цт/ПАН (10)	0,01

Зменшення питомої електропровідності композитів зумовлено збільшенням вмісту в них неелектропровідного Цт.

3.2. Адсорбційні дослідження

Зразки ПАН, композитів Цт/ПАН, в яких поліанілін є допованим HSO₄⁻ у процесі синтезу та Цт, були апробовані як адсорбенти іонів Cr (VI) з водних розчинів. Як бачимо з рис. 3, а, криві 1, 2, за перших 10 хв відбувається швидке та практично повне видалення (сорбція) іонів Cr (VI) зразком ПАН та композитом Цт/ПАН (1). З вичерпанням іонів Cr (VI) в розчині кінетичні криві виходять на плато. За більших вмістів Цт, а відповідно менших вмістів ПАН в 1 г адсорбента, вигляд кривих змінюється, а період стадії швидкої сорбції скорчується (див. рис. 3, а, криві 3, 4) практично пропорційно вмісту ПАН. Зразок чистого Цт за умов експерименту також сорбує деяку кількість іонів Cr (VI) (див. рис. 3, а, крива 5), яка майже в чотири рази менша за кількість Cr (VI) поглиненого зразком ПАН та Цт/ПАН (1).

Максимального значення $\sim 98\%$ адсорбція Cr (VI) на ПАН та композиті Цт/ПАН (1) досягає за 250 хв тоді, як на інших адсорбентах час максимальної сорбції становить 3 000 хв. Розчини K₂Cr₂O₇ над адсорбентами по завершенню сорбції були прозорими. Їхня оптична густина близька до нуля. На рис. 4 зображено кінетичні криві сорбції K₂Cr₂O₇ з $4,2 \times 10^{-3}\text{ М}$ водного розчину зразками сорбентів. Граничні значення сорбції становлять $\sim 0,16$ ммоль/г сорбента.

Визначена з кінетичних кривих (див. рис. 3, б) швидкість сорбції Cr (VI) на початкових стадіях наведена в табл. 2.

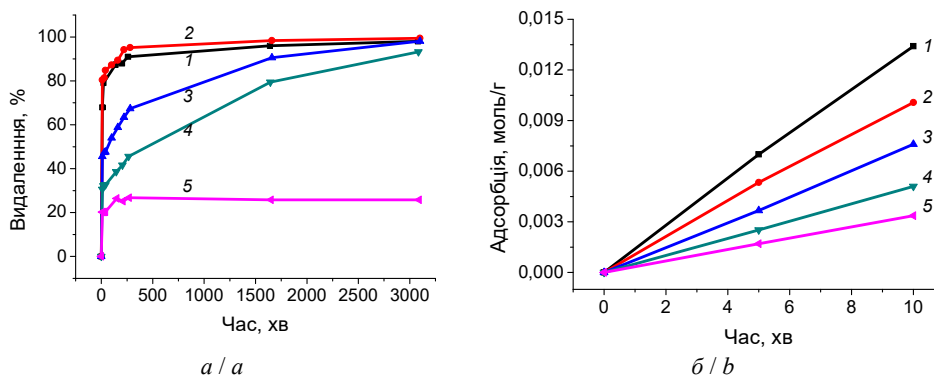


Рис. 3. Кінетика видалення $K_2Cr_2O_7$ зразками впродовж тривалого часу (а) і на початкових стадіях (б): 1 – ПАн; композитів: 2 – Цт/ПАн (1); 3 – Цт/ПАн (5); 4 – Цт/ПАн (10) і 5 – Цт.

Fig. 3. Kinetics of $K_2Cr_2O_7$ sorption by samples for a long time (a), and on initial stages (b): 1 – PAn; composites: 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (5); 4 – Zt/PAn (10) and 5 – Zt.

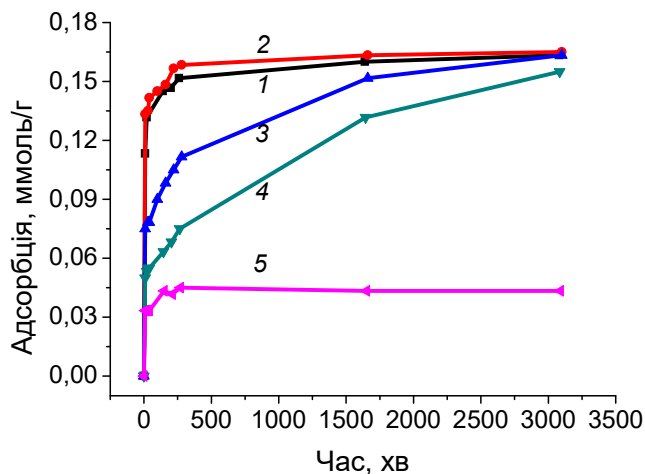


Рис. 4. Кінетика сорбції $K_2Cr_2O_7$ з $4,2 \times 10^{-3}$ М водного розчину зразками: 1 – ПАн; композитів: 2 – Цт/ПАн (1); 3 – Цт/ПАн (5); 4 – Цт/ПАн (10) і 5 – Цт.

Fig. 4. Kinetics of $K_2Cr_2O_7$ sorption from $4,2 \times 10^{-3}$ M aqueous solution by samples: 1 – PAn; composites: 2 – Zt/PAn (1); 3 – Zt/PAn (5); 4 – Zt/PAn (10) and 5 – Zt.

З табл. 2 видно, що найвища швидкість сорбції Cr (VI) властива для зразка Цт/ПАн (1), що може бути зумовлено більш розвинутою поверхнею макромоле-

кулярних агрегатів на поверхні частинок Цт, вищим значенням рН і частково синергічним ефектом – посиленням адсорбційної здатності ПАН власною адсорбційністю Цт. За умов проведення експерименту (рН 2,5–6,0). $K_2Cr_2O_7$ перебуває в розчині у стані $HCrO_4^-$ [9, 27, 36]. рН розчину вищий за більшого вмісту ПАН в адсорбенті. Відомо, що швидкість сорбції залежить від форми–стану ПАН, рН розчину [9, 19, 19, 27, 36] та інших чинників, які пов'язані з площею поверхні, морфологією частинок тощо. Більш відновлена форма ПАН, як от ЛЕМ швидше відновлюватиме Cr (VI) до Cr (III) [9, 19, 27, 36], за вищих значень рН – швидше відбуватиметься процес відновлення Cr (VI) [9, 19, 27, 36]. Завдяки протонованому стану ПАН відбувається інтенсивна сорбція $HCrO_4^-$ завдяки електростатичній взаємодії на $-NH$ та $-NH^+$ групах ПАН [27], які є на переважаючих (доступних) ділянках макромолекул ПАН. Впродовж наступного часу сорбція іонів Cr (VI) відбувається на менш доступних ділянках тих макромолекул ПАН, які є в середині макромолекулярних клубків зазвичай сферичної форми [35] і кристалітах ПАН у цих клубках. Як видно з нахилу кривих (див. рис. 3, б) на початкових стадіях, впродовж перших 10 хв відбувається активна сорбція Cr (VI) [21], швидкість якої, очевидно, залежить від вмісту Цт у композиті. Кінетичні криві містять дві ділянки з різним нахилом, що може засвідчувати про зміну перебігу процесу сорбції Cr (VI) на досліджених адсорбентах. Збільшення вмісту Цт у композиті призводить до зменшення швидкості сорбції Cr (VI) та скорочення часу стадії активної сорбції. Однак Cr (VI) на зразках композитів Цт/ПАН (5) та Цт/ПАН (10) адсорбується і після вичерпання активності ПАН.

Таблиця 2

Значення швидкостей сорбції Cr (VI) на початкових стадіях

Table 2

The values of the sorption rates of Cr (VI) on the initial stages

Зразок	Кількість ПАН в зразку, г.	Швидкість сорбції, $\times 10^{-3}$ моль/г хв
ПАН	1,00	1,13
Цт/ПАН (1)	0,50	1,34
Цт/ПАН (5)	0,20	0,76
Цт/ПАН (10)	0,10	0,51
Цт	1,00	0,37

Як видно з рис. 5, частинки Цт є агрегованими, а їхня поверхня сильно розвинута. Аморфні мікроагрегати ПАН (див. рис. 5, в) утворені з великої кількості аморфних наоноагрегатів поліаніліну.

Частинки Цт, як видно з СЕМ-зображення (див. рис. 5, б–д), покриті тонким шаром поліаніліну. Зі спектрів (див. рис. 6, а–з) енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (ЕДХ-спектри) бачимо в зразку ПАН та Цт/ПАН наявні атоми Сульфуру та Хрому їхній вміст зменшується зі зменшенням вмісту ПАН у композиті. Очевидно, що в процесі сорбції Cr (VI), іони HSO_4^- не переходять в розчин, а залишаються біля центрів адсорбції [36].

За низького вмісту ПАН у композиті Цт/ПАН (10) атомів Сульфуру, практично не простежується, а вміст атомів Хрому незначний (див. рис. 6, з). На зразку чистого Цт атомів Хрому та Сульфуру практично немає (див. рис. 6, д).

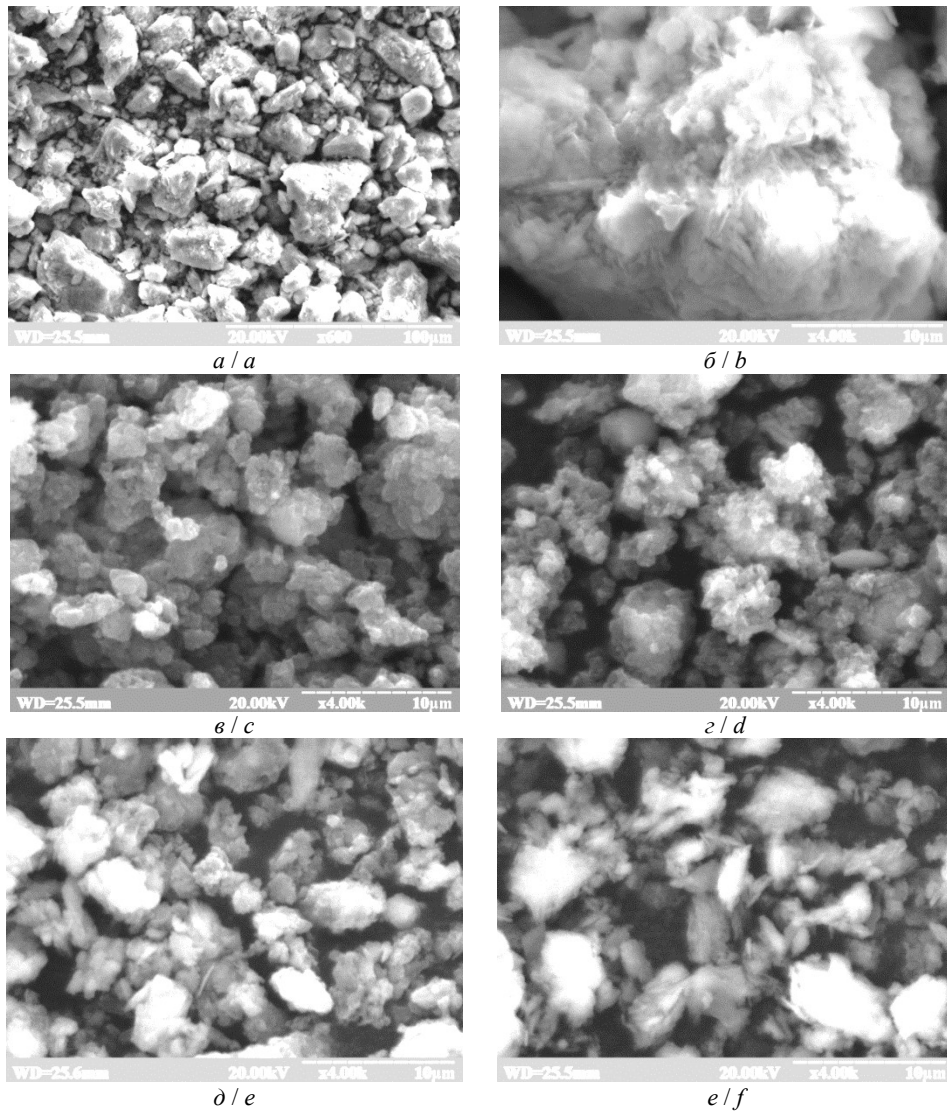


Рис. 5. SEM-зображення зразків після сорбції Cr (VI):
Цт (a, б); PAn (в) і композитів: Цт/PAn (1) (г); Цт/PAn (5) (д) Цт/PAn (10) (е).
Збільшення: (a) × 600; (б–е) × 4 000 разів.

Fig. 5. SEM-images of samples after sorption of Cr (VI):
individual Zt (a, b); PAn (c) and composites:
Zt/PAn (1) (d); Zt/PAn (5) (e); Zt/PAn (10) (f).
Magnitude: (a) × 600; (b–f) × 4 000 times.

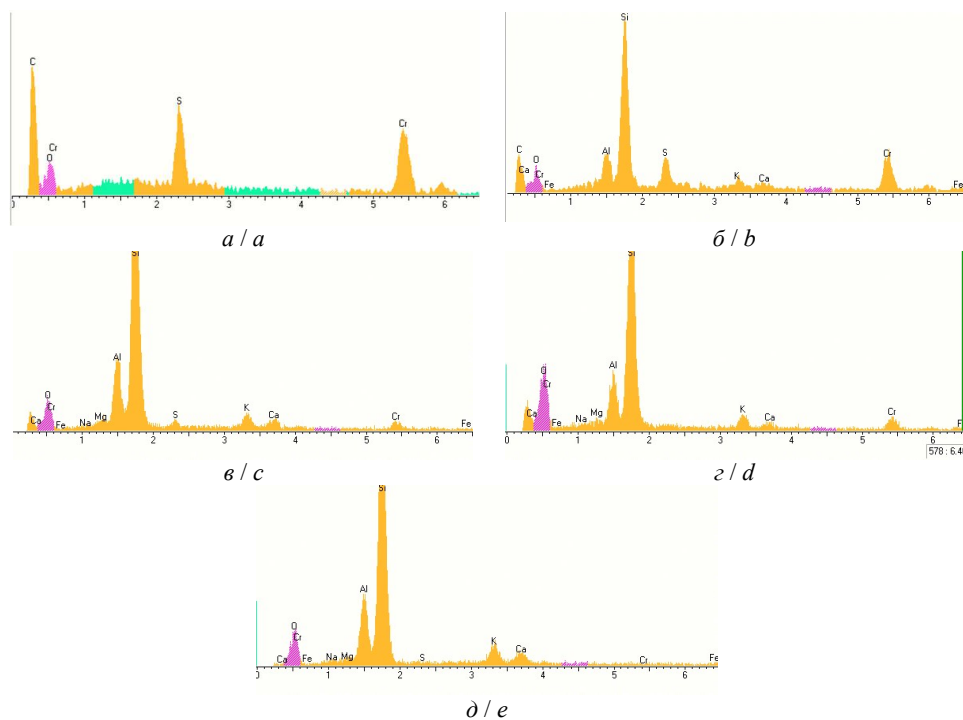
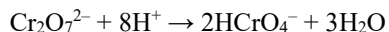


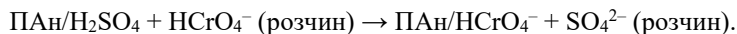
Рис. 6. ЕДХ-спектри зразків після адсорбції Cr (VI):
a – ПАН; *б* – Цт/ПАН (1); *в* – Цт/ПАН (5); *г* – Цт/ПАН (10) та *д* – Цт.

Fig. 6. EDX-spectra of samples after adsorption of Cr (VI):
a – PAN; *b* – Zt/PAN (1); *c* – Zt/PAN (5); *d* – Zt/PAN (10) and *d* – Zt.

За рН менших за 6,8 гідрохромат (HCrO_4^-) є домінуючою формою, тоді як CrO_4^{2-} стабільний за рН вище за 6,8 [27]. У разі внесення ПАН чи композитів Цт/ПАН, в яких ПАН допований H_2SO_4 у водні розчини іонів Cr (VI), відбувається така іонообмінна реакція перетворення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в гідрохромат за схемою



та іонообмінна реакція іонів SO_4^{2-} на іони HCrO_4^- за схемою



HCrO_4^- має вищий окиснювально-відновний потенціал, ніж CrO_4^{2-} , що призводить до більш легкого відновлення до Cr (III) поліаніліном [11, 27]. Очевидно, що за умов перебігу сорбції Cr (VI) в досліджуваних умовах, відбувається адсорбційно-відновлювальне знешкодження Cr (VI) головню макромолекулами ПАН у зразку ПАН і в зразку Цт/ПАН (1) [37]. В [27] виявили, що всі іони Cr (VI), адсорбовані ЕмС ПАН (сульфату поліаніліну), повністю відновлені до Cr (III) шляхом окиснення амінних груп до імінних груп, що призводить до перетворення Ем форми-стану ПАН до ПНАн форми [38].

Висновки

Хімічною окиснювальною полімеризацією аніліну амонійпероксодисульфатом за співвідношення 1 : 1,1 (М : М) у водному розчині 0,5 М H₂SO₄ синтезовано зразки ПАН і композитів на основі цеоліту природного походження та поліаніліну за співвідношень анілін : цеоліт (г : г) у реакційній суміші рівних 1 : 1, 1 : 5 та 1 : 10. Переважно аморфна структура ПАН у зразку ПАН і в зразках композитів Цт/ПАН та наявна міжфазова взаємодія між макромолекулами ПАН і поверхневими гідроксильними групами цеоліту є важливим чинником для використання синтезованих зразків як сорбентів для видалення важких металів із різних розчинів.

З використанням зразків ПАН, композитів Цт/ПАН, в яких поліанілін, допований у процесі синтезу H₂SO₄, досліджено їхню сорбційну здатність стосовно іонів Cr (VI) із водних розчинів. З'ясовано, що сорбція іонів Cr (VI) із водних розчинів зразками ПАН та композиту Цт/ПАН (1) відбувається впродовж короткого часу тоді, як сорбція Cr (VI) зразками зі значно вищим вмістом цеоліту є тривалішим процесом. За високих вмістів Цт у зразках сорбція іонів Cr (VI) відбувається також і на частинках цеоліту, однак триває в приблизно в 12 разів довший період. Очевидно, що участь в сорбції іонів Cr (VI) беруть макромолекули поліаніліну та частинки цеоліту.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Miretzky P., Cirelli A. F.* Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // *J. Hazard Mater.* 2010. Vol. 180. P. 1–19. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>)
2. *Pradhan D., Sukla L. B., Sawyer M., Rahman P. K. S. M.* Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review // *J. Ind. Engin. Chem.* 2017. Vol. 55. P. 1–20. (<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.040>)
3. *Gardea-Torresdey J. L., Tiemann K. J., Armendariz V. et al.* Characterization of Cr (VI) binding and reduction to Cr (III) by the agricultural byproducts of Avena Monida (Oat) biomass // *J. Hazard Mater.* 2000. Vol. 80, Is. 1–3. P. 175–188. ([https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00301-0))
4. *Sivrikaya S., Elif C., Imamoglu M., Arslan M.* 1,3,5-treazine triethylenetetraminepolymer: an efficient adsorbent for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution // *Toxic. Environ. Chem.* 2013. Vol. 95. P. 899–908. (<https://doi.org/10.1080/02772248.2013.840373>)
5. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization // Geneva. 2011. 541 p. (ISBN 978 92 4 154815 1)
6. *Baral A., Engelken R. D.* Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA // *Environ. Sci. Policy.* 2002. Vol. 5, Is. 2. P. 121–133. ([https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(02)00028-X))
7. *Ansari R.* Application of Polyaniline and its Composites for Adsorption/Recovery of Chromium (VI) from Aqueous Solutions // *Acta Chim. Slov.* 2006. Vol. 53. P. 88–94.
8. *Eisazadeh H.* Removal of chromium from waste water using polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, Is. 3. P. 1964–1967. (<https://doi.org/10.1002/app.25904>)
9. *Olad A., Nabavi R.* Application of Polyaniline for the Reduction of Toxic Cr(VI) in Water // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147, Is. 3. P. 845–851. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.083>)

10. Chowdhury P., Roy K., Mondal P. HCl doped polyaniline: an adsorbent for the treatment of Cr(VI)-contaminated wastewater // *J. Polym. Mater.* 2008. Vol. 25. P. 589–600
11. Baruah P., Mahanta D. Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr(VI) from aqueous medium // *Bull. Mater. Sci.* 2016. Vol. 39, No. 3. P. 875–882. (<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>)
12. Ballav N., Maity A., Mishra S. B. High efficient removal of chromium(VI) using glycine doped polypyrrole adsorbent from aqueous solution // *Chem. Engin. J.* 2012. Vol. 198–199. P. 536–546. (<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2012.05.110>)
13. Mthombeni N. H., Onyango M. S., Aoyi O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite–polymer composite // *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.* 2015. Vol. 50. P. 242–251. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.037>)
14. Bhaumik M., Arjun M., Srinivasu V. V., Onyango M. S. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers // *Chem. Engin. J.* 2012. Vol. 181–182. P. 323–333. (<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2011.11.088>)
15. Thao V. D., Giang B. L., Thu T. V. Free-standing polypyrrole/polyaniline composite film fabricated by interfacial polymerization at the vapor/liquid interface for enhanced hexavalent chromium adsorption // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 5445–5452. (<https://doi.org/10.1039/c8ra10478f>)
16. Ansari R., Delavar A. F. Removal of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions Using Poly 3-Methyl Thiophene Conducting Electroactive Polymers // *J. Polym. Environ.* 2010. Vol. 18, Is.3. P. 202–207. (<https://doi.org/10.1007/s10924-010-0199-7>)
17. Li J., Huang Y., Shao D. Chapter 11. Conjugated Polymer – Based Composites for Water Purification / *Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites* // Wiley. 2015. P. 581–620. (ISBN 978-1-118-54949-0)
18. Najim T. S., Salim A. J. Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution // *Arabian J. Chem.* 2014. P. 1–9. (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.008>)
19. Chen J., Hong X., Zhao Y., Xia Y., Li D., Zhang Q. Preparation of flake-like polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, Is. 21. P. 7708–7717. (<https://doi.org/10.1007/s10853-013-7591-3>)
20. Chen J., Hong X. Q., Xie Q. D., Li D. K., Zhang Q. F. Highly efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers // *Water Sci. Technol.* 2014. Vol. 70, Is. 7. P. 1236–1243. (<https://doi.org/10.2166/wst.2014.361>)
21. 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.* 2012. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>)
22. Mthombeni N. H., Onyango M. S., Aoyi O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite–polymer composite // *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.* 2015. Vol. 50. P. 242–251. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.037>)
23. Adam M. R., Salleh N. M., Othman M. H. D. et al. The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane // *J. Environ. Manage.* 2018. Vol. 224. P. 252–262. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>)
24. 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. No 4. P. 429–435. (<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>)
25. Song E., Choi J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing // *Nanomaterials-Basel.* 2013. Vol. 3. P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>)

26. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite // *Ind. J. Water Proc. Engin.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>)
27. *Qiu B., Xu C., Dezhi Sun D. et al.* Polyaniline coating with various substrates for hexavalent-chromium removal // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>)
28. *Chin J. S., Gopalan A.-I., Muthuchamy N., Lee K.-P.* Design of Graphene- and Polyaniline-Containing Functional Polymer Hydrogel as a New Adsorbent for Removal of Chromium (VI) Ions // *Polymers.* 2016. Vol. 8. P. 445–456. (<https://doi.org/10.3390/polym8120445>)
29. *Makogon V., Yatsyshyn M., Reshetnyak O.* Native minerals as a components of composite polyaniline-based materials // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem.* 2017. Vol. 58. P. 17–39. (in Ukrainian)
30. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 1. Features of synthesis, properties and applications // *Proc. Sevchenko Sci. Soc. Chem.* 2018. Vol. 59. P. 92–131. (in Ukrainian)
31. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphologi // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Is. 59, Pt. 2. P. 512–523. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.512>)
32. *Dozhdzhanik V., Makogon V., Pandyak N., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties composites zeolite/polyaniline of the doping sulfuric acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Is. 60, Pt. 2. P. 346–356. (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.346>)
33. *Tsiko U., Yatsyshyn M., German N. et al.* Comparative analysis of properties of mechanochemical and chemically synthesized polyaniline and composites zeolite/polyaniline // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 2. P. 363–376. (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.363>)
34. *Sukhara A., Vereshchagin O., Yatsyshyn M.* Synthesis and properties of the composites cellulose/polyaniline, citric acid doped // *Visnyk Lviv Univ., Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 2. – P. 414–424. (<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001>)
35. *Shishkanova T. V., Matějka P., Král V. et al.* Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: A new way to improve their potentiometric response // *Anal. Chim. Acta.* 2008. Vol. 624. P. 238–246. (<https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001>)
36. *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. P. 9998–10004. (<https://doi.org/10.1021/ie1008794>)
37. *Jiang Y., Liu Z., Zeng G. et al.* Polyaniline-based adsorbents for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: a mini review // *Environ. Sci. Pollut. R.* 2018. P. 1–17. (<https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>)
38. *Wang J., Zhang K., Zhao L.* Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids // *Chem. Engineer. J.* 2014. Vol. 239. P. 123–131. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.006>)

SUMMARY

*Mykhaylo YATSYSHYN¹, Veronika DOZHDZHANYK¹, Solomiia NESTERIVS'KA¹,
Nestor GERMAN¹, Nataliya DUMANCHUK², Roman SERKYZ¹, Oleksandr RESHETNYAK¹*

**SYNTHESIS OF THE ZEOLITE/POLYANILINE COMPOSITES AND THEIR APPLICATION FOR
THE DISPOSAL OF Cr(VI) FROM WATER SOLUTIONS**

¹*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mykhaylo.yatsyshyn@lnu.edu.ua*

²*L'viv Medical Institute,
Polishchuka Str. 76, L'viv 79015, Ukraine
e-mail: nataliya.dumanchuk@ukr.net*

Polyaniline (PAn) and zeolite/polyaniline composites (Zt/PAn) were synthesized by chemical oxidative polycondensation of 0,5 M aniline by 0,55 M ammonium peroxydisulfate in the 0,5 M sulphuric acid aqueous solutions. The weight ratio of aniline: zeolite in the reaction mixture was 1 : 1; 1 : 5 and 1 : 10.

The X-ray analysis of the powders of produced samples has been carried out using a Dron-4-07 diffractometer (Cu K α radiation; $\lambda=1.54060$ Å) in the reflection mode. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of samples were recorded out using a NICOLET IS 10 ATR spectrophotometer in the mode of reflection, which was later transformed into transmission mode. The electrical conductivity of the tableted samples was determined by measuring their resistance in the "sandwich" type cells at a temperature of 20 \pm 1 oC using a Rigol DM 3 068 device for resistance measuring. Scanning electron microscopy images and results of energy dispersive X-ray spectroscopy of the samples has been received with use of PEMMA 102-01 electron microscope.

It has been determined that the structure of polyaniline in both purely polymeric samples and samples of zeolite/polyaniline composites is mainly amorphous with an inconsiderable inclusion of the crystalline phase of polyaniline. There is interphase interaction between the macromolecular chains of polyaniline and the zeolite surface due to the formation of hydrogen bonds. Polyaniline in the synthesized samples is in the doped state, exactly in the form of the emeraldine salt of sulfate acid, which is an important factor for the use of these samples as adsorbents of Cr(VI). It was determined that the sorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions occurs both on the macromolecular chains of polyaniline and on the surface of zeolite particles. In particular, the sorption by synthesized samples of individual PAn and Zt/PAn(1) composite occurs in a short time and mainly on the surface of the polymer. At the same time, the duration of the process for of samples of composites with a significantly higher content of zeolite increases by more than an order precisely due to the additional sorption of Cr(VI) ions on the surface of the particles of mineral filler.

Key words: polyaniline, zeolite, composite materials, structure, Cr(VI) ions, sorption.

Стаття надійшла: 15.07.2019.
Після доопрацювання: 10.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.