

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.019>

**Юлія СТЕЦІВ, Ірина ЖУРАВЕЦЬКА, Михайло ЯЦИШИН,
Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ, Олександр РЕШЕТНЯК**

ТОНКІ ПЛІВКИ ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІЙ ПІДКЛАДЦІ ЯК АДСОРБЕНТИ Cr(VI)

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

Розглянуто модифікацію поліетилентерефталатної плівкової підкладки-матриці in situ поліаніліном у процесі окиснення аніліну, а також їхнє використання як адсорбентів для адсорбції та відновлення високотоксичного Cr(VI) до менш токсичного Cr(III).

Плівки поліетилентерефталату покривали шаром поліаніліну у водних розчинах 0,5 М цитратної кислоти за температури 293 К. Структуру плівок поліетилентерефталат/поліанілін досліджували X-променевою дифракцією, УФ-В, ІЧ-ФП, спектроскопією, растровим електронним мікроскопом і рентгенівським флуорисцентним аналізом.

Адсорбцію Cr(VI) із водних розчинів досліджували на плівках поліаніліну, отриманих і промитих дистильованою водою після синтезу, а також на плівках додатково допованих у розчині цитратної кислоти. Дослідження адсорбції Cr(VI) проводили з розчинів різних концентрацій, а саме: 10, 20, 30 та 40 мг/л. За зміною вмісту Cr(VI) стежили за електронними спектрами за допомогою УФ-В спектрофотометра. З'ясовано, що, практично, 80–85% Cr(VI) адсорбується плівками поліаніліну допованими в процесі синтезу та додатково допованих, упродовж 10 хв. Визначено, що поліанілін у процесі відновлення Cr(VI) до Cr(III) окиснюється до перніграніліну.

Адсорбційні дослідження виявили, що плівки поліаніліну на поверхні плівок поліетилентерефталату можуть бути ефективними адсорбентами Cr(VI) із водних розчинів. За результатами досліджень запропоновано прості у приготуванні, екологічні та високоефективні адсорбенти на основі плівок поліаніліну на гнучких плівкових підкладках з поліетилентерефталату для видалення Cr(VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, поліетилентерефталат, цитратна кислота, хром, адсорбція.

Вступ

Швидкий прогрес світової індустріалізації зумовлює виникнення багатьох проблем, які пов'язані з забрудненням довкілля, що створює колосальні ризики для навколишнього середовища, екологічних систем, а також для здоров'я людини. Побічними продуктами цього прогресу є важкі метали. Вони стають найнебезпечнішими забруднюючими речовинами у воді та продуктах харчування,

завдають великої шкоди здоров'ю людини, водному середовищу і його мешканцям завдяки здатності біоакмулювання в організмах та високій токсичності [1]. Ваді здоров'я, пов'язані з психічною та неврологічною системою, можуть бути наслідком впливу, перенесення та накопичення важких металів: ртуть, свинець, миш'як, кадмій, хром та ін. Хром класифікується як канцерогенна речовина №1 і займає 5 місце серед потенційно токсичних елементів [2].

Хром (Cr) – геохімічний елемент, який поширений у гірських породах, мінеральних ґрунтах (глинах), водах та атмосфері [1]. Він є першим із шістнадцяти важких металів – основних токсичних забруднювачів, які згубно впливають на здоров'я людини [3, 4]. Природний хром завдяки різним процесам потрапляє у природні водойми [5]. Концентрація хрому у прісній та морській воді коливається в межах 0,1–117 мг л⁻¹ та 0,2–50 мг л⁻¹ [1]. Як високо реакційний метал у водних розчинах хром зі ступенями окиснення (+3 і +6) існує в складі різних оксиданіонів. Наявність і співвідношення між цими двома формами залежать від різних процесів: хімічне та фотохімічне окисно-відновне перетворення, потрапляння в атмосферу/розчинення та реакції адсорбції/десорбції на природних об'єктах [6]. Однак, крім природних джерел хрому, існують значні антропогенні джерела, основними з яких є гальванічні, електронні, металургійні, шкіряні, деревоконсервуючі, текстильні виробництва тощо [3–8]. Шестивалентний хром (Cr(VI)) у концентраціях аж до 100 мг л⁻¹ зазвичай знаходять у промислових стічних водах багатьох виробництв [7]. Зауважимо, що шкіряні виробництва (виробництва з обробки шкіри) є найбільшими забруднювачами довкілля сполуками хрому. Відпрацьовані розчини та відходи шкіропереробних заводів містять різні кількості хрому, а саме 2900–4500 мг л⁻¹ та 10–50 мг л⁻¹ хрому, відповідно [8]. Через свою високу токсичність і вплив на навколишнє середовище рівень Cr(VI) у стічних водах вже впродовж тривалого часу [9] суворо контролюється законодавством (CETESB) і не має перевищувати кількості в 0,1 мг л⁻¹ [10].

Шестивалентний хром залежно від pH водного розчину та загальної концентрації Cr(VI) може перебувати у різних оксиданіонних формах: хромату (CrO₄²⁻), дихромату (Cr₂O₇²⁻) та гідроген хромату (HCrO₄⁻) [11]. За концентрацій Cr(VI) від 0,05 до 300 мг л⁻¹ домінуючими є такі види частинок: при pH < 1 – H₂CrO₄; при pH 1–6,5 – HCrO₄⁻; і при pH > 6,5 – CrO₄²⁻. За концентрації понад 300 мг л⁻¹ – Cr(VI) при pH 1–6,5 переважатиме Cr₂O₇²⁻ [12]. Відносна кількість кожного виду оксиданіонних форм Cr(VI) сильно пов'язана з pH розчинів [11].

Для видалення Cr(VI) з водних розчинів різного походження застосовують кілька вже давно апробованих технологій, враховуючи осадження, зворотний осмос, іонообмін, фільтрацію, фільтрацію піском, хімічне відновлення/окиснення, мембранну фільтрацію, екстракцію розчинником та електрохімічне осадження [6, 8, 13]. Однак усі ці методи мають багато різних обмежень, разом з неповним видаленням металу, велике споживання реагенту та використання енергії, низьку селективність, утворення вторинних відходів, які важко утилізувати [14, 15].

Пошук і розробка ефективних методів видалення йонів важких металів і хрому з вод різного походження триває до сьогодні, про що свідчить велика кількість досліджень, підсумованих у працях [1, 9, 13, 16]. Незважаючи на широкий перелік методів видалення, найефективнішим є адсорбційний метод видалення хрому з вод різного походження та призначення [11].

Якщо вся історія більш чи менш інтенсивного вивчення електропровідних полімерів (ЕПП), зокрема і поліаніліну (ПАН), та їхнього застосування в різних галузях науки і техніки охоплює вже понад 60 років, то з часу появи перших праць, в яких описані результати досліджень адсорбційних властивостей ЕПП, не минуло і 30 років [16]. Загальну формулу ПАН зазвичай записують у вигляді $[(-B-NH-B-NH)_x(B-N=Q=N-)_{1-y}]_n$, в якій B означає бензенoїдне кільце, Q – хіноїдне кільце, y – ступінь окиснення ПАН, x – число елементарних ланок у макромолекулі [17]. Ступінь окиснення полімеру можна змінювати від повністю відновленого стану – лейкоемеральдину (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, $y = 0$) [18].

Вплив молекулярної структури ПАН на його фізико-хімічні властивості робить можливою його взаємодію з багатьма хімічними частинками і дає змогу створити широкий спектр адсорбентів, зокрема важких металів [16].

Активно застосовують ПАН для адсорбції важких металів завдяки своїм технічним перевагам: простота приготування, низька вартість, відмінна екологічна стабільність і швидка оборотна окисно-відновна поведінка. Наявність аміних ($-NH-$) та імінних ($=N-$) функціональних груп у макромолекулярному ланцюзі ПАН, які можуть зв'язувати йони металів та поглинати металовмісні аніони і, зокрема, демонструвати здатність до відновлення робить ПАН і композити на його основі цінними адсорбентами [19–23]. Атом нітрогену періодично розміщений у макромолекулах ПАН з наявною парою електронів є чудовим адсорбційним центром, який сприяє електростатичній адсорбції Cr(VI) та йонів важких металів [24].

Створення композитів ПАН з різними матеріалами чи його нанесення на різні підкладки, в тім числі і полімерні, значно розширює можливості його використання [25]. Зокрема, важливим є створення адсорбентів важких металів і хрому [26, 27].

Використання «традиційних» полімерів дає змогу регулювати товщину отриманих покриттів (плівок) ПАН від кількох нанометрів до кількох мікрон [25]. Залежно від призначення, товщину плівок ПАН можна контролювано регулювати, підбираючи відповідні концентрації реагентів або повторно виконувати процедуру нанесення різної кількості шарів на поверхню попередньо отриманих плівок ПАН на поверхні субстратів [28]. У цьому випадку плівки ПАН достатньо стійкі до різних впливів і мають потенційне використання. Одним із використань може бути адсорбція Хром(VI) з вод різної природи, а особливо стічних вод виробництв, в яких використовують сполуки хрому. Самі ж матриці, зокрема ПЕТ, целюлоза та поліетилен не піддаються впливу кислот і сполук Хрому. За допомогою плівкових зразків ПАН можна створювати адсорбційні батареї швидкої дії. За допомогою подібних зразків також легко досліджувати кінетику перебігу адсорбційного процесу за допомогою електронних спектрів.

Отже, відштовхуючись від властивостей ПАН нанесених на плівки «традиційних» полімерів, цікаво дослідити адсорбційні властивості таких матеріалів стосовно Cr(VI) та апробувати отримані зразки ПЕТ/ПАН як селективні оптичні сенсори для виявлення Cr(VI).

Експериментальна частина

Методика експерименту

Для синтезів ПАН використовували анілін та амоній пероксодисульфат фірми «Aldrich». Анілін перед дослідженням переганяли у вакуумі. Цитратна кислота «х. ч.». Усі розчини готували на дистильованій воді. Поліетилентерефталатним субстратом (ПЕТ) слугувала плівка марки XEROX товщиною ~90 мкм із розмірами 4×5 см. Плівки ПАН на ПЕТ субстраті синтезували за допомогою хімічної поліконденсації *in situ* аніліну відповідно до методики, описаної в [27–29].

Електронні спектри (УФ-В спектри) зразків ПЕТ/ПАН записували на спектрофотометрі Cadas 100 стосовно плівок ПЕТ у межах 300–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм. Аналіз вмісту Хром(VI) проводили за смугою при 360 нм. Інфрачервоний з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФІП) спектральний аналіз зразків проводили за допомогою спектрофотометра марки NICOLET IS 10 ATR у межах 4 000–650 cm^{-1} , міжточковий інтервал становив 2 cm^{-1} .

Топологію поверхні плівок ПАН досліджували растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором REMMA-102-02. Спектри рентгенівського мікроаналізу (ЕДХ-спектри) для визначення елементного складу плівок ПАН, отримували за його ж допомогою. Для визначення загального вмісту хрому у фільтратах та сухих адсорбентах після адсорбції використовували рентгенофлуорисцентний аналізатор ElvaX Pro.

Ефективну товщину (d , нм), утвореної на ПЕТ плівки, ПАН визначали за результатами УФ-В спектроскопії, яку обчислювали за формулою [31, 32]

$$d = 185 \times (D_{400}/2), \quad (1)$$

де D_{400} – абсорбція при довжині хвилі 400 нм, а ділення оптичної густини на «2» зумовлено одночасним осадженням ПАН з двох сторін ПЕТ субстрату.

Методика проведення адсорбційних досліджень

Розведенням вихідного 1000 мг/л водного розчину Cr(VI) готували серію розчинів менших концентрацій і проводили їхнє фотометрування. За результатами вимірювання оптичної густини серії розчинів різних концентрацій аналіту побудовано градувальну криву (див. рис. 1), яку використовували для визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) адсорбційної системи плівка ПЕТ/ПАН-Cr(VI).

Адсорбційні дослідження проводили без додаткового підкислення розчинів сорбтиву, а фактично використовували рН, яке створювалось у плівці ПАН кислотою-допантом, введеною у плівку ПАН у процесі синтезу. Плівку ПЕТ/ПАН, поміщену у кварцову кювету, заливали 500 мкл відповідного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, фіксували час і записували оптичний спектр «плівка ПЕТ/ПАН-Cr(VI)», відтак через певні проміжки часу записували оптичні спектри «плівка ПЕТ/ПАН-Cr(VI)». Кількість адсорбованих Cr(VI) визначали за градувальною кривою (див. рис. 1). Температура дослідів становила 20 ± 1 °C.

Відсоток поглинання ($P\%$) Cr(VI) плівками ПЕТ/ПАН з робочого розчину обчислювали за рівнянням

$$P\% = 100 (C_0 - C_p) / C_0, \quad (2)$$

а рівноважну адсорбцію – за рівнянням

$$A_p = (C_0 - C_p) V / m, \quad (3)$$

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

Масу адсорбенту розраховували, враховуючи розміри плівки ПАН на ПЕТ підкладці. Товщина плівки ПАН, визначена за електронним спектром, становила $\sim 80 \pm 5$ нм, а враховуючи двосторонній шар на ПЕТ підкладці 160 ± 10 нм.

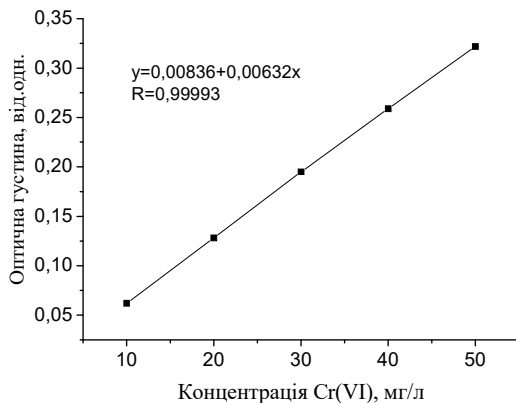


Рис. 1. Градувальний графік для визначення концентрації Cr(VI) за оптичною густиною розчину.

Fig. 1. Calibration graph to determine the concentration of Cr(VI) by the optical density of the solution.

Дослідження структури плівок ПАН на ПЕТ підкладці-матриці

Рентгенофазовий аналіз плівок ПЕТ/ПАН

На рис. 2 зображено дифрактограми плівки ПЕТ і плівки ПЕТ/ПАН, синтезовані на ПЕТ підкладці. Як бачимо з рис. 2, крива 1, для ПЕТ властива кристалічна структура – наявний гострий пік при $2\theta = 26^\circ$ [32], інтенсивність якого зменшується майже вдвічі у разі нанесення плівки ПАН (рис. 2, крива 2), що засвідчує про наявність плівки ПАН на ПЕТ підкладці.

Із рис. 2, б видно, що структура зразка ПАН у плівці на ПЕТ підкладці аморфна, про що свідчить відсутність дифракційних піків властивих кристалічному ПАН на дифрактограмі ПЕТ/ПАН у межах $2\theta = 10$ – 25° .

Спектральні дослідження плівок ПЕТ/ПАН

На рис. 3, а зображено УФ-В спектри плівок ПАН на підкладках з ПЕТ, форма яких відповідає наведених в літературі [32, 33]. Для електронного спектра ПАН у формі ЕмС властиві три характеристичні піки при ~ 300 , ~ 420 (плече) і ~ 840 нм в спектрі ПАН (див. рис. 3, а, криві 1 і 3). Пік при ~ 300 нм зумовлений π – π^* переходом між хіноїдним і бензеноїдним циклами ПАН [32, 33]. Інші два піки при ~ 420 нм і ~ 840 нм зумовлено збудженням валентних електронів до поляронної зони полярон– π^* в процесі формування ПАН у формі провідної ЕмС [32, 33].

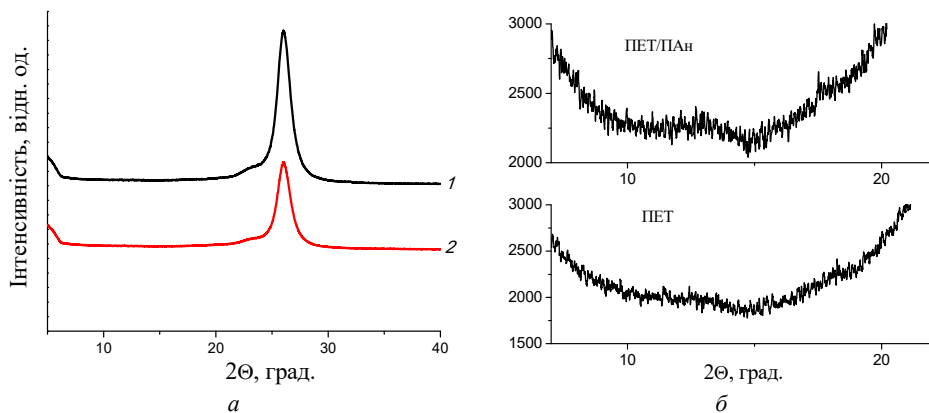


Рис. 2. X-променеві дифрактограми (а) плівок ПЕТ (1) та ПЕТ/ПАН (2) та їхні деталізовані фрагменти (б) в інтервалі 2θ від 7 до 22°.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns (a) of PET (1) and PET/PAn (2) films and their detailed fragments (b) in the range 2θ from 7 to 22° (b).

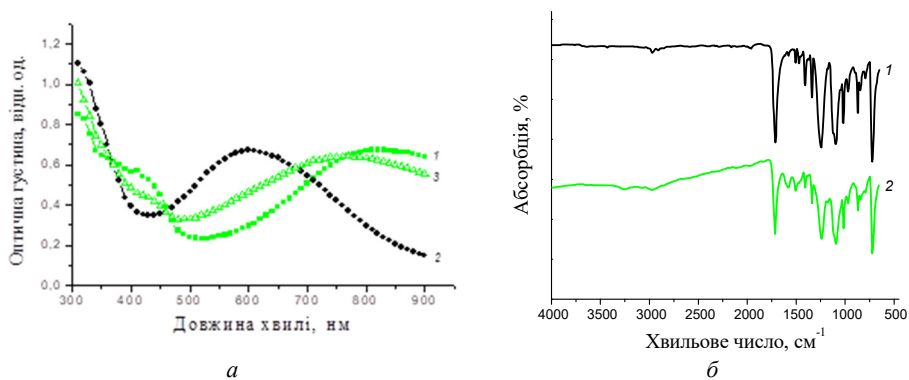


Рис. 3. (а) УФ-В спектри зразка ПЕТ/ПАН: 1 – після синтезу; 2 – дедопованого впродовж 5 хв у 0,1 М розчині NaOH; 3 – повторно допованого впродовж 5 хв у 0,5 М розчині ЦК; (б) ІЧ-ФП спектри плівок: 1 – ПЕТ; 2 – ПЕТ/ПАН.

Fig. 3. (a) UV-vis spectra of the sample PET/ PAn: 1 – after synthesis; 2 – dedopedated for 5 min in 0.1 M NaOH solution; 3 – redoped for 5 min in 0.5 M solution of CA; (b) FT-IR spectra of films: 1 – PET; 2 – PET/PAn.

У разі дедоповання плівки ПАН розчинами основи, максимум екситонної смуги (перенесення заряду з бензеноїдного (В) циклу на хіноїдний (Q)) простежується при 620 нм (див. рис. 3, крива 2), відповідно, ПАН з форми ЕмС переходить у форму ЕмО, для якої характерні смуги з піками при ~300 і 620 нм і відсутність піка (плеча) при 420 нм (див. рис. 3, а, крива 2). УФ-В спектр плівки ПЕТ/ПАН (див. рис. 3, а, крива 1) використано для визначення ефективної товщини утвореної плівки ПАН, яка становила $\sim 76 \pm 5$ нм.

Наявність ПАН на ПЕТ підкладках підтверджено за допомогою ІЧ-ФП спектрів (див. рис. 3, б), які містять характеристичні смуги поглинання ПАН та ПЕТ [32, 33]. Як бачимо з рис. 3, б, інтенсивність характеристичних смуг ПЕТ у спектрі плівки ПЕТ/ПАН зменшується, що засвідчує наявність ПАН на підкладці з ПЕТ. Інтенсивні характеристичні смуги ПЕТ в межах $1\,700\text{--}650\text{ см}^{-1}$ маскують переважну більшість характеристичних смуг ПАН [32]. Однак у межах смуг ПЕТ $1\,714\text{--}1\,455\text{ см}^{-1}$ простежуються основні характеристичні смуги ПАН, які відповідають валентним коливанням хіноїдного циклу при $1\,578\text{ см}^{-1}$ і валентним коливанням бензоїдного циклу при $1\,505\text{ см}^{-1}$ [32].

Морфологія плівок ПЕТ/ПАН

На рис. 4 показано СЕМ-зображення поверхні плівки ПЕТ/ПАН, допованої цитратною кислотою в процесі синтезу та ЕДХ-спектри цієї плівки.

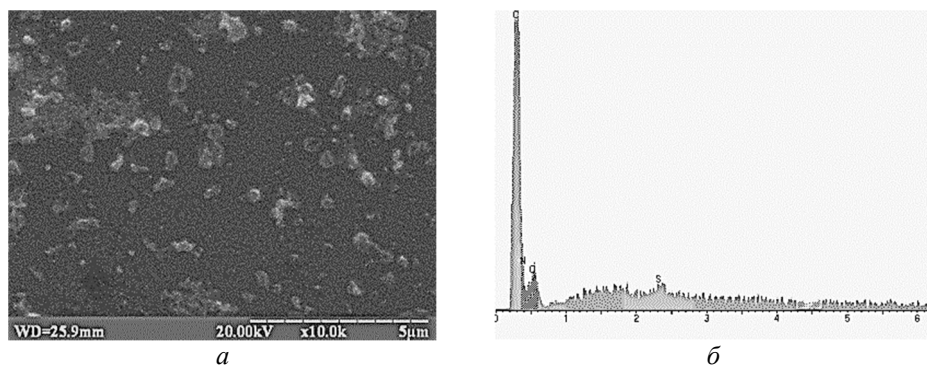


Рис. 4. СЕМ зображення поверхні плівки ПЕТ/ПАН (збільшення $\times 10\,000$ разів), допованої цитратною кислотою в процесі синтезу (а) та її ЕДХ-спектр (б).

Fig. 4. SEM image (a) of the surface the PET/PAN film (magnification $\times 10\,000$ times) doped with citric acid during synthesis and its EDX spectrum (b).

Плівка ПАН на ПЕТ підкладці, синтезована в розчині ЦК, має шершаву поверхню, що зумовлено способом синтезу та природою кислоти [32], яка завдяки наявності багатьох функціональних груп слугує організатором різного виду макромолекулярних утворень ПАН [32]. ЕДХ-спектр (рис. 4, б) підтверджує якісний склад плівки ПАН.

Дослідження адсорбції Cr(VI) плівкою ПАН, осадженою на ПЕТ підкладці

Плівки ПЕТ/ПАН-ЦК апробовані нами для адсорбції Cr(VI) із водних розчинів концентрацій 10,0; 20,0; 30,0 і 40,0 мг/л. Ми використали два типи плівок ПЕТ/ПАН: перший – плівки отримані після синтезу та промиті водою; другий – ці ж самі плівки додатково витримували у 0,5 М ЦК впродовж 5 хв і триразово промивали короткотривалим зануренням у дистильовану воду.

На рис. 5, а зображено електронні спектри зразка плівки ПЕТ/ПАН, допованої в процесі синтезу (вихідна плівка), а також розчину Cr(VI) концентрацією 10 мг/л до сорбції та в процесі сорбції, а також після сорбції. На рис. 5, б зображено спектри

зразка плівки ПЕТ/ПАН, додатково допованої ЦК, а також розчину Cr(VI) концентрацією 10 мг/л до сорбції та в процесі сорбції, а також після сорбції. Зміщення смуг поглинання, властивої для ЕмС поліаніліну від 775 нм до 630 нм (рис. 5, а) і від 730 нм до 605 нм (рис. 5, б) є ознакою зміни стану-форми ПАН від ЕмС до ПНАН завдяки окисненню [20, 22, 24]. В процесі сорбції простежується відновлення Cr(VI) до Cr(III) про що свідчить зміна в інтенсивностях електронних спектрів розчинів Cr(VI) до і після сорбції. Зміни також простежуються і в значеннях оптичної густини реакційної системи в часі перебігу адсорбції (див. рис. 6, б).

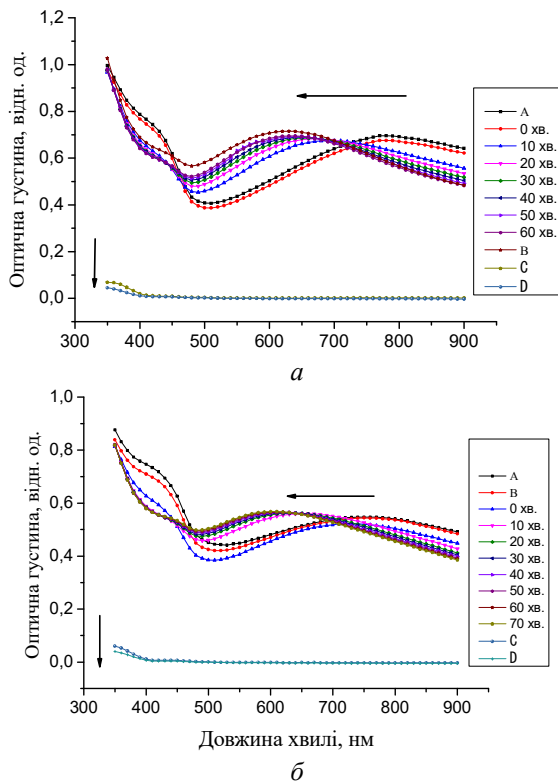


Рис. 5. Еволюція (що 10 хв) УФ-В спектрів поглинання вихідної (а) і додатково допованої розчином ЦК (б) плівок ПЕТ/ПАН протягом їх контакту (0–70 хв) з розчином Cr(VI) концентрацією 10 мг/л. Додатково наведено УФ-В спектри: плівки ПЕТ/ПАН до (А) та після (В) сорбції; розчину Cr(VI) до (С) та після (D) сорбції.

Fig. 5. Evolution (that 10 min) of UV-vis absorption spectra of the initial (a) and additionally doped with a CA solution (b) PET/PAN films during their contact (0–70 min) with a Cr(VI) solution (concentration 10 mg/L). Additionally, there are presented UV-vis spectra: PET/PAN films before (A) and after (B) sorption; Cr(VI) solution before (C) and after (D) sorption.

Як видно з рис. 6, на початкових стадіях адсорбції (перші 10 хв) простежується різке зміщення смуги поглинання (довжини хвилі) властивої для ЕмС і зростання оптичної густини, що є ознакою швидкої адсорбції йонів Cr(VI) на поверхні плівки ПАН. Упродовж наступних 60 хв зменшення названих параметрів відбувається повільніше, що може свідчити про проникнення йонів сорбтиву в об'єм плівки ПАН на ПЕТ підкладці.

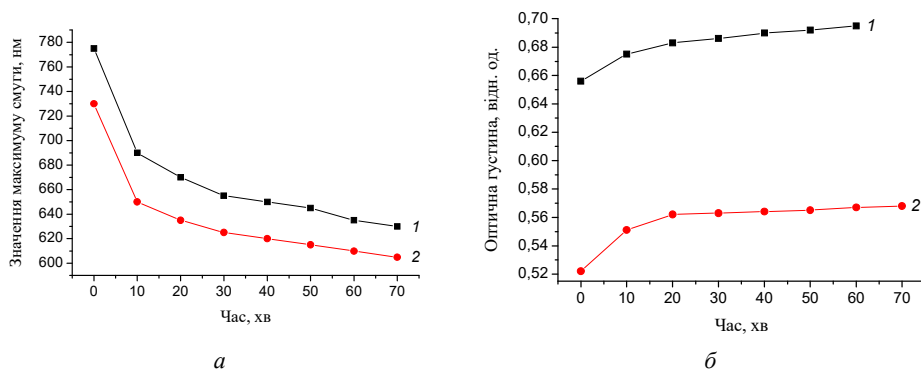


Рис. 6. Залежності положення (а) та інтенсивності (б) максимуму смуги поглинання емеральдинової солі ПАН від тривалості їх контакту з розчином Cr(VI) концентрацією 10 мг/л для вихідної (1) і додатково допованої розчином ЦК (2) плівок ПЕТ/ПАН.

Fig. 6. Dependences of position (a) and intensity (b) of the maximum absorption band of the emeraldine salt of PAN on the duration of their contact with a Cr(VI) solution with concentration of 10 mg/L for the initial (1) and additionally doped with a CA solution (2) PET/PAN films.

Подібні результати ми отримали для концентрацій Cr(VI) 20 і 30 мг/л [34, 35] (в праці не наведені).

На рис. 7 зображено електронні спектри плівки ПЕТ/ПАН, а також розчину з концентрацією Cr(VI), яка становить 40 мг/л до сорбції, в процесі сорбції, а також після сорбції. В процесі адсорбції Cr(VI) смуга поглинання, властива для ЕмС поліаніліну, зміщується від 765 нм до 645 нм, що також як і в попередніх випадках засвідчує про утворення ПНАН внаслідок окиснення ПАН Cr(VI). Зміщення характеристичної смуги у разі трансформації ЕмС в ПНАН становить 120 нм.

Під час окиснення ПАН, у плівці використаній після синтезу, простежується деяке зростання оптичної густини смуги, яка відповідає ПНАН (див. рис. 8, б, крива 1).

Як видно з рис. 8, наявність вищої концентрації Cr(VI) у розчинах призводить до тривалішої зміни характеристик залежностей.

Ми розрахували масу наноплівки ПАН на ПЕТ підкладці, враховуючи розміри робочої ділянки цих плівок і їхньої товщини та густини ПАН, яка становить 1,35 г/см³ (дані наведені в табл. 1). Визначена маса ПАН у плівці становить ~4,10⁻⁵ г. За результатами кінетичних досліджень визначено відсоток поглинання Cr(VI) із водних розчинів, а також величину сорбції Cr(VI) (див. табл. 1).

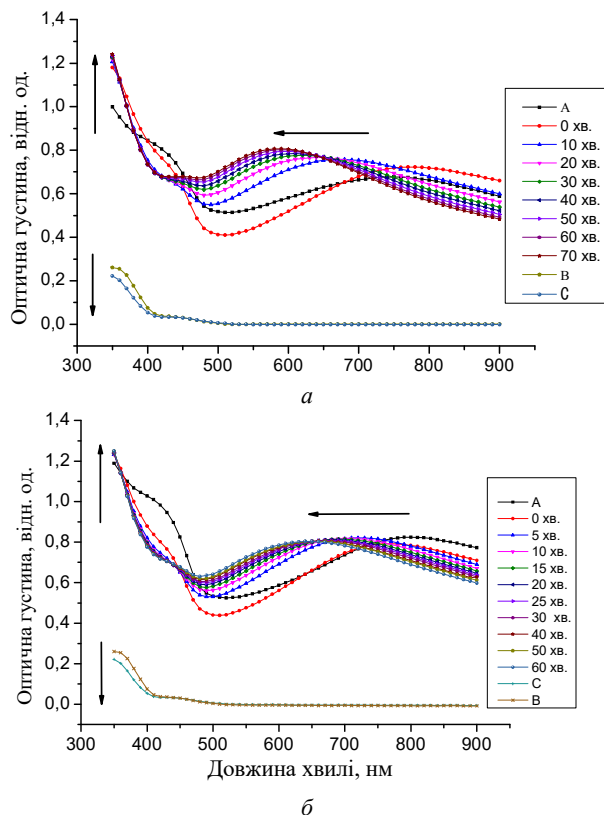


Рис. 7. Еволюція (що 10 хв) УФ-В спектрів поглинання вихідної (а) і додатково допованої розчином ЦК (б) плівок ПЕТ/ПАН протягом їх контакту (0–70 хв) з розчином Cr(VI) концентрацією 40 мг/л. Додатково наведено УФ-В спектри: плівки ПЕТ/ПАН до сорбції (А); розчину Cr(VI) до (В) та після (С) сорбції.

Fig. 7. Evolution (that 10 min) of UV-vis absorption spectra of the initial (a) and additionally doped with a CA solution (b) PET/PAN films during their contact (0–70 min) with a Cr(VI) solution (concentration 40 mg/L). Additionally, there are presented UV-vis spectra: PET/PAN films before sorption (A); Cr(VI) solution before (B) and after (C) sorption.

У табл. 2 наведені результати визначення вмісту хрому у плівках ПЕТ/ПАН рентгенофлуорисцентним аналізом. Адсорбція йонів хрому відбувалася двома сторонами плівки-адсорбента.

Як видно з табл. 2, у плівках ПЕТ/ПАН наявний хром, який був поглинутий поліаніліном у процесі адсорбції. Очевидно, що це здебільшого Cr(III) .

Очевидно, що принцип дії плівки ПАН у цих процесах побудований на адсорбції-абсорбції Cr(VI) з наступним відновленням до Cr(III) , який абсорбується плівкою перніграніліну за практично нейтрального значення рН розчинів. Відновлення Cr(VI) супроводжується окисненням емеральдинової форми ПАН до перніграніліну. Cr(III) може бути виділений обробкою, наприклад, водним розчином

NaOH у вигляді нерозчинних гідроксидів Cr(III), за досить високих значень рН, що дає змогу виводити хром із адсорбентів у розчин.

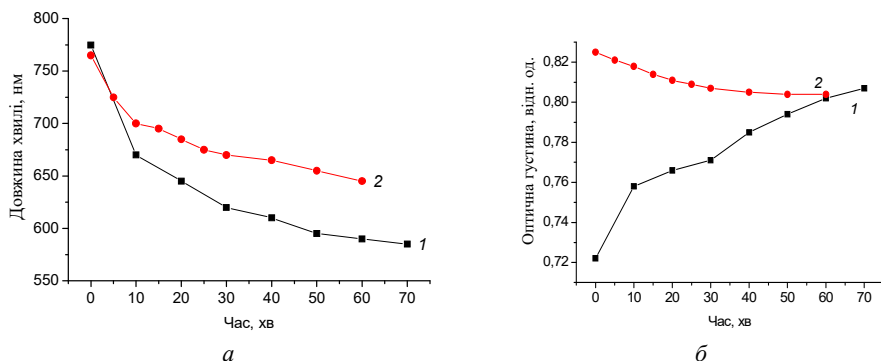


Рис. 8. Залежності положення (а) та інтенсивності (б) максимуму смуги поглинання емеральдинової солі ПАН від тривалості їх контакту з розчином Cr(VI) концентрацією 40 мг/л для вихідної (1) і додатково допованої розчином ЦК (2) плівок ПЕТ/ПАН.

Fig. 8. Dependences of position (a) and intensity (b) of the maximum absorption band of the emeraldine salt of PAN on the duration of their contact with a Cr(VI) solution with concentration of 40 mg/L for the initial (1) and additionally doped with a CA solution (2) PET/PAN films.

Таблиця 1

Результати визначення сорбції Cr(VI) плівками ПЕТ/ПАН з розчинів різних концентрацій

Table 1

The results of the determination of Cr(VI) sorption from solutions with different concentrations by the PET/PAN films

Плівка	Вихідна концентрація Cr(VI), мг/л	Відсоток поглинання, %	Адсорбція, мг/г	ΔC , мг/л	Маса $\cdot 10^5$, г
ПЕТ/ПАН	10	39,52	48,01	3,79	4,10
ПЕТ/ПАН*	10	38,68	40,03	3,16	4,00
ПЕТ/ПАН	20	20,07	48,13	3,80	4,10
ПЕТ/ПАН*	20	17,54	42,05	3,32	4,00
ПЕТ/ПАН	30	14,98	50,67	4,00	4,00
ПЕТ/ПАН*	30	16,36	50,03	3,95	4,00
ПЕТ/ПАН	40	15,91	80,18	6,33	4,10
ПЕТ/ПАН*	40	15,12	76,25	6,02	3,95

* Примітка: ПАН, додатково допований в 0,5 М розчинах цитратної кислоти.

Дослідження адсорбції плівками ПАН, осадженими хімічною окиснювальною поліконденсацією на ПЕТ підкладки, виявило, що Cr(VI) активно адсорбується на поверхні ПАН і частково проникає в товщу плівки, відновлюючись до Cr(III). ПАН окиснюється до ПНАн, змінюючи своє забарвлення з зеленого до темно-фіолетового, що є прямим підтвердженням утворення перніграніліну. Умови проведення сорбції Cr(VI) досить повно забезпечуються рН, яке створене у плівці цитратною

кислотою, бо, як відомо, за рН 6 сорбція Cr(VI) відбувається з високим ступенем поглинання [11]. За рН 6 Cr(III) переходить в осад у вигляді гідроксиду [16].

Таблиця 2

Результати визначення вмісту хрому у плівках ПЕТ/ПАН

Table 2

The results of the determination of chromium content in the PET/PAn films

Вихідна концентрація Cr(VI) в розчині, мг/л	Вміст хрому в плівці, мас. % ($\pm 0,020$ %)		Сумарне значення, мас. % ($\pm 0,020$ %)
	перша сторона	друга сторона	
10	0,7620	0,8655	1,6275
20	0,7843	0,8084	1,5927
30	0,9319	1,2138	2,1457
40	1,3139	1,3698	2,6837

ВИСНОВКИ

Дослідження адсорбції Cr(VI) із водних розчинів плівками ПАН, осадженими хімічною окиснювальною поліконденсацією на ПЕТ підкладки, виявило, що Cr(VI) активно адсорбується на поверхні ПАН і частково проникає в товщу плівки, відновлюючись до Cr(III). ПАН окиснюється до ПНАн. Поліанілін у цьому випадку змінює своє забарвлення, що є підтвердженням утворення перніграніліну.

Адсорбція Cr(VI) відбувається як адсорбційно-відновлювальний процес, що супроводжується окисненням поліаніліну зі стану емеральдинової форми в пернігранілінову форму з відповідним відновленням Cr(VI) до Cr(III).

Збільшення концентрації Cr(VI) у розчині, за виключенням концентрації 50 мг/л, суттєво не змінює кількість адсорбованого Cr(VI), що зумовлено досягненням максимальної адсорбційної ємності, яка становить приблизно 50 мг/г адсорбенту.

За допомогою плівкових зразків ПАН можна створювати адсорбційні батареї швидкої дії. За допомогою подібних зразків також легко досліджувати кінетику перебігу адсорбційного процесу за допомогою електронних спектрів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Xia S., Song Z., Jeyakumar P. et al. A critical review on bioremediation technologies for Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2019. Vol. 49(12). P. 1027–1078. (<https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1564526>).
2. Zhitkovich A. Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. Chem. Res. Toxicol. 2011. Vol. 24. P. 1617–1625. (<https://doi.org/10.1021/tx200251t>).
3. Gorny J., Billon G., Noiriell C. et al. Chromium behavior in aquatic environments: a review. Environ. Rev. 2016. Vol. 24(4). P. 503–516. (<https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>).
4. Qasem N.A.A., Ramy H.M., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. npj Clean Water. 2021. Vol. 4. P. 1–15. (<https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>).

5. *Aigbe U.O., Osibote A.* A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials. *J. Environ. Chem. Engineer.* 2020. P. 104503. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104503>).
6. *Kan C.-C., Ibe A.H., Rivera K.K.P. et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environ. Res.* 2017. Vol. 27(4). P. 163–171. (<https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>).
7. *Richard F.C., Bong A.C.M.* Aqueous geochemistry of chromium: a review. *Water Res.* 1991. Vol. 25. P. 807–816. ([https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90160-R](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90160-R)).
8. *Fu F., Wang Q.* Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 2011. Vol. 92(3). P. 407–418. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>).
9. *Kimbrough D.E., Cohen Y., Winer A.M. et al.* Critical assessment of chromium in the environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1999. Vol. 29(1). P. 1–46. (<https://doi.org/10.1080/10643389991259164>).
10. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization Geneva. 2011.
11. *Fenti A., Chianese S., Iovino P. et al.* Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review. *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10(18). P. 6477–6498. (<https://doi.org/10.3390/app10186477>).
12. *Li Y., Gao B., Wu T., et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide. *Water. Res.* 2009. Vol. 43(12). P. 3067–3075. (<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.008>).
13. *Barrera-Diaz C.E., Lugo-Lugo W., Bilyeu B.* A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 223–224. P. 1–12. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>).
14. *Itankar N., Yogesh P.* Management of hexavalent chromium from industrial waste using low-cost waste biomass. *Procedia. Soc. Behav. Sci.* 2014. Vol. 133. P. 219–224. (<https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2014.04.187>).
15. *Mahmoud M.E., Yakout A.A., Hany A.-A. et al.* Speciation and Selective Biosorption of Cr(III) and Cr(VI) Using Nanosilica Immobilized-Fungi Biosorbents. *J. Environ. Engineer.* 2015. Vol. 141(4). P. 04014079. ([https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000899](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000899)).
16. *Taghizadeh A., Taghizadeh M., Jouyandeh M. et al.* Conductive polymers in water treatment: A review. *J. Molecular Liq.* 2020. Vol. 312. P. 113447. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>).
17. *Yatsyshyn M., Makogon M., Reshetnyak O. et al.* Properties of the hybrid glauconite/polyaniline composites synthesized in the aqueous citrate acid solutions. *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 10(4). P. 429–435 (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>).
18. *Song E., Choi J.-W.* Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomater.* 2013. Vol. 3(3). P. 498–523. (<https://doi.org/10.3390/nano3030498>).
19. *Olad A., Nabavi R.* Application of polyaniline for the reduction of toxic Cr(VI) in water. *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147(3). P. 845–851. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.083>).
20. *Guo X., Fei G.T., Su H., Zhang L.D.* High-performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115(5). P. 1608–1613. (<https://doi.org/10.1021/jp1091653>).
21. *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. Vol. 10(2). P. S3459–S3467. (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.008>).

22. 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(3). P. 875–882. (<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>).
23. 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. Res.* 2018. Vol. 25(7). P. 6158–6174. (<https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>).
24. Lei C., Wang C., Chen W. et al. Polyaniline@magnetic chitosan nanomaterials for highly efficient simultaneous adsorption and in-situ chemical reduction of hexavalent chromium: Removal efficacy and mechanisms. *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 733. P. 139316. (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139316>).
25. Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V. Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites / In: Reshetnyak O.V., Zaikov G.E. (eds.) *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials*. Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). Toronto; New Jersey. 2017. P. 423–473. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>).
26. Malinauskas A., Holze R. An in situ UV-Vis spectroelectrochemical investigation of the dichromate reduction at a polyaniline-modified electrode. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1998. Vol. 102(7). P. 982–984. (<https://doi.org/10.1002/bbpc.19981020713>).
27. Krishnani K.K., Srinives S., Mohapatra B.C. et al. Hexavalent chromium removal mechanism using conducting polymers. *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 252–253. P. 99–106. (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.079>).
28. Stetsiv Yu., Yatsyshyn M., Demchenko P., Serkiz R. Properties of polyaniline films deposited in situ on polyethylene substrate from solutions of aniline of different concentration. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Is. 58(2). P. 357–367 (in Ukrainian).
29. Stetsiv Yu., Demko Kr., Yatsyshyn M., Pandyak N. The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2016. Vol. XLIV. P. 37–49 (in Ukrainian).
30. Stetsiv Yu., Halushchak I., Yatsyshyn M., Serkiz R. properties of polyaniline films deposited in situ of cellulose acetate substrate. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Is. 57(2). P. 418–431 (in Ukrainian).
31. Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J. et al. In-situ polymerized polyaniline films. *Synth. Met.* 1999. Vol. 105(3). P. 195–202. ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00105-8)).
32. Stetsiv Yu.A., Yatsyshyn M.M., Nykypanchuk D. et al. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate. *Polym. Bull.* 2020. (<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>).
33. Duboriz I., Pud A. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 190. P.398–407. (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.005>).
34. Zhuravets'ka I.M., Stetsiv Yu.A., Yatsyshyn M.M. Adsorption of Cr(VI) ions by polyaniline films deposited on polyethylene terephthalate films / XII All-Ukrainian scientific conference of students and graduate students "Karazin chemical readings-2020" (KCR'20), April 21–23, 2020 Kharkiv. Kharkiv: Publishing House of KhNU named after V.N. Karazin, 2020. P. 130–131 (in Ukrainian).
35. Stetsiv Yu.A., Zhuravets'ka I.M., Yatsyshyn M.M. et al. Studies of polyaniline thin films on a polyethylene terephthalate substrate for adsorption of Cr(VI) ions / Collection of articles "Fundamental and applied researches in modern chemistry and pharmacy" (based on the Materials of the VIII International Correspondence Scientific and Practical Conference of Young Scientists. Nizhyn, April 23, 2021. Nizhyn, 2021. P. 107–111 (in Ukrainian).

SUMMARY

***Yuliia STETSIV, Iryna ZHURAVETS'KA, Mykhaylo YATSYSHYN,
Anatoly ZELINSKIY, Oleksandr RESHETNYAK***

THIN POLYANILINE FILMS ON A POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE AS Cr(VI) ADSORBENTS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua*

This work deals with the modification of polyethylene terephthalate film substrate-matrix in situ by polyaniline in the aniline oxidation process, as well as their use as adsorbents to reduce the highly toxic Cr(VI) to less toxic Cr(III).

Polyethylene terephthalate films were coated with a layer of polyaniline in aqueous solutions of 0.5 M citric acid at a temperature of 293 K. The structure of polyethylene terephthalate/polyaniline films was examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, FT-IR and UV-vis spectroscopy.

Adsorption was investigated on polyaniline films obtained and washed with distilled water after synthesis, as well as on films additionally doped in citric acid solution. The adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions of different concentrations: 10 and 40 mg/L, was studied. The change in electronic spectra was observed using a UV-B spectrophotometer. It is shown that 80–85 % of Cr(VI) is adsorbed by polyaniline films in neutral media during 10 min.

It was found that polyaniline is oxidized to pernigraniline in the process of reduction of Cr(VI) to Cr(III).

Adsorption studies have shown that polyaniline films on the surface of polyethylene terephthalate films can be an effective adsorbent of Cr(VI) from aqueous solutions. As a result of research, it have been proposed easy-to-prepare, ecological and highly efficient adsorbents based on polyaniline films on flexible polyethylene terephthalate film substrates for removing Cr(VI) from aqueous solutions.

Keywords: polyaniline, polyethyleneterephthalate, citric acid, chromium, adsorption.

Стаття надійшла 25.08.2021.

Після доопрацювання 20.09.2021.

Прийнята до друку 30.09.2021.