

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.103>

**Марія СИДОРКО¹, Юлія СТЕЦІВ¹, Михайло ЯЦІШИН¹, Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ¹,
Наталія ДУМАНЧУК², Андрій БРИГАС¹, Олександр РЕШЕТНЯК¹**

АДСОРБЦІЙНЕ ВИДАЛЕННЯ Cr₂O₇²⁻ КОМПОЗИТАМИ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

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

²Львівський медичний університет,
бул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна
e-mail: nataliya.dymanchyk@ukr.net

Досліджено адсорбційне видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) за різного масового співвідношення Гл:ПАН. Отримані результати порівняно з результатами адсорбційного видалення Cr(VI) зразком ПАН. Композити Гл/ПАН отримували одностадійним синтезом *in situ* шляхом окиснення аніліну (Ан) амонійпероксадисульфатом (АПС) у водних розчинах H₂SO₄ за наявності глауконіту.

Досліження адсорбційного видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів Гл/ПАН за різного співвідношення Гл:ПАН продемонстрували, що зі збільшенням вмісту Гл в композитах і концентрації Cr(VI) зменшується відсоток видалення. Збільшення початкових концентрацій Cr(VI) у вихідних розчинах призводить до дезагрегування композитів Гл/ПАН в процесі адсорбції. ЕДХС аналіз елементного складу зразків після адсорбції підтверджив, що вони містять хром. Аналіз карт розподілу елементів у зразках виявив, що вони практично рівномірно розподілені по їхній поверхні. У цьому випадку дисперсні частинки глауконіту покриті поліаніліном у процесі синтезу композитів. Збільшення вмісту глауконіту у складі композитів призводить до зменшення вмісту поліаніліну основного адсорбента Cr(VI).

За результатами УФ-В спектральних досліджень, а саме зміни інтенсивності адсорбції в часі, визначено уявні константи сорбції Cr(VI) зразками адсорбентів.

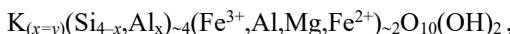
Ключові слова: глауконіт, поліанілін, глауконіт/поліанілін, хром, видалення.

Вступ

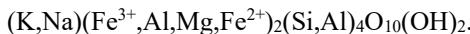
Природні мінерали (ПМ), або як їх ще називають природні глинисті мінерали (ПГМ), серед яких шаруваті фіlosилікати, є популярними та ефективними компонентами для синтезу композитних матеріалів (КМ) із традиційними полімерами [1], природними полімерами [2], а також із електропровідними полімерами (ЕПП), зокрема поліаніліном (ПАН) [3].

Поліанілін активно досліджують у різних сферах можливого застосування [4–6], важливим з яких є видалення важких металів (ВМ) із вод різного походження [7]. Особливою серед процесів видалення ВМ є адсорбція Cr(VI) із вод поліаніліном і ПАН вмісними композитами [8]. Компонентами композитних адсорбентів часто використовують ПГМ чи ПМ, введення яких до складу композитів з поліаніліном покликане посилити ефект адсорбційного видалення ВМ та оксіаніонів Cr(VI) зокрема. Іншим аспектом застосування ПМ чи ПГМ є їхнє використання як матриць-носіїв нано- та мікрочастинок ПАН.

Зазвичай природні глинисті мінерали є складними сумішами і можуть містити, крім основних компонентів, різні домішки, зокрема SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 тощо [9]. ПГМ хімічно стабільні в різних середовищах, які використовують для синтезу композитних матеріалів із поліаніліном. Для синтезу композитних адсорбентів Cr(VI), основною діючою речовиною в яких є ПАН, досліджено кілька ПГМ, а саме: бентоніт [10]; вермикуліт [11]; галоїзит [12]; каолін (каолініт) [13]; монтморилоніт [14], палегорськіт [15] і сепіоліт [16]. Зазвичай найбільш досліджуваним компонентом різних композитних матеріалів і адсорбентів, зокрема є монтморилоніт [17, 18]. Перелічені вище ПГМ практично не містять заліза, яке як відомо, входить до складу глауконіту (Гл), що менш поширений у природі мінерал [19]. Відмінність Гл від інших шаруватих силікатів полягає у значному вмісті заліза, що спричиняє його відповідне забарвлення [19]. Глауконіт у строгому значенні – багата на Fe та K діоктаедрична слюда з тетраедричним (T) Al (або Fe^{3+}), зазвичай $>0,2$ атома на формульну одиницю, і октаедричним (O) $\text{R}^{3+}>1,2$ атома, відповідно. Зазвичай 5–12% загального заліза є двовалентним (Fe^{2+}), що надає Гл зелене забарвлення. Будова Гл здебільшого, як і мусковіту, складається з діоктаедричних шарів T-O-T (рис. 1). Структурна формула Гл може бути записана як



де x дорівнює 0,2–0,6, а y (сума двовалентних октаедричних катіонів), що становить 0,4–0,6 [19]. Хімічну формулу Гл подано в [20] як



Октаедричні вузли зазвичай містять більше Fe^{3+} , ніж Al^{3+} і значні кількості Mg^{2+} і Fe^{2+} . В структурі Гл є певна кількість поверхневих $-\text{OH}$ груп.

Наявність у складі глауконіта Fe^{2+} і Fe^{3+} викликає певну зацікавленість з огляду можливого впливу на деякі фізико-хімічні властивості композитів, до складу яких входить поліанілін. Впродовж певного часу ми проводили дослідження можливостей синтезу та фізико-хімічних властивостей композитів на основі глауконіту та поліаніліну [22–27].

Поліанілін був і залишається самим досліджуваним та застосовуваним представником класу електропровідних полімерів [28]. Серед багатьох різних застосувань ПАН – композити ПГМ і ПМ із поліаніліном, які активно досліджують як адсорбенти ВМ та інших забруднювачів стічних і природних вод [17, 18]. Зацікавленість застосуванням ПАН як адсорбента зумовлена насамперед його агрегатним станом і хімічною будовою, а саме наявністю в складі макромолекулярних ланок аміно–($-\text{NH}_2$) та іміно–($-\text{N}=$) груп, які залежно від pH середовища і є адсорбційними центрами чи то ВМ, чи органічних барвників [3, 17, 18, 29].

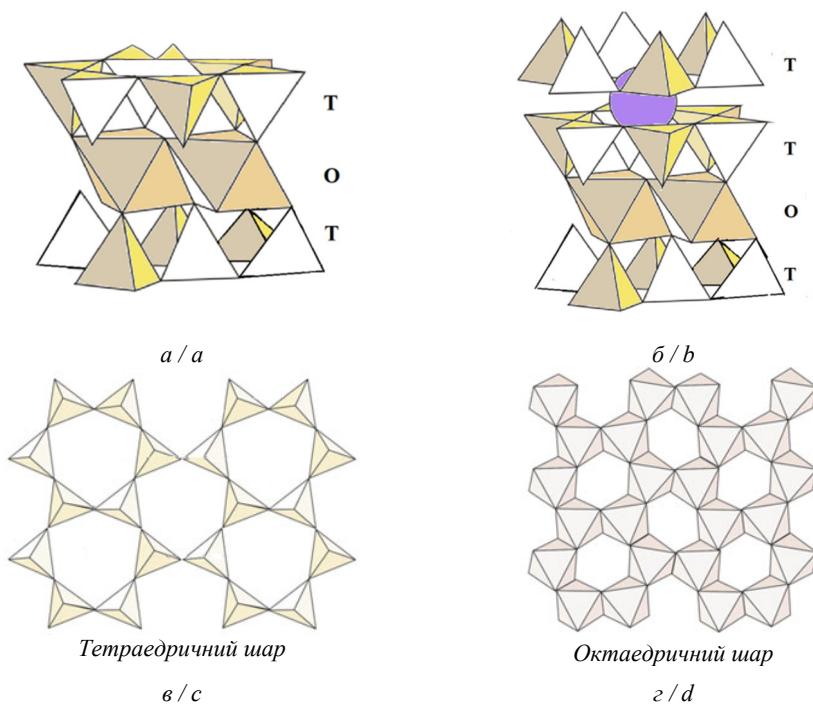


Рис. 1. Структурні особливості глауконіту: а – основна структурна одиниця будови Гл; б – фрагмент будови Гл; в – проекція тетраедричного шару Гл; г – проекція октаедричного шару Гл [21].

Fig. 1. Structural features of glauconite: a – the main structural unit of the Gl structure; b – a fragment of the Gl structure; c – projection of the tetrahedral Gl sheet; d – projection of the octahedral Gl sheet [21].

Токсичність ВМ та Cr(VI), зокрема, полягає в тенденції накопичування в харчовому ланцюзі, що погіршує стан навколошнього середовища і призводить до важких наслідків для живих організмів. Вибір ефективних способів знешкодження ВМ є важливим для збереження екологічної системи та здоров'я людини як мешканця та споживача [30]. Хром у стані Cr(VI), якому у природних умовах зазвичай відповідають лабільні йони CrO_4^{2-} та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ є одним із найбільш токсичних видів ВМ, особливо зважаючи на їхню розчинність і здатність до відновлення/окиснення з форми Cr(VI) у форму Cr(III) та з форми Cr(III) у форму Cr(VI), відповідно. Найстабільнішими формами хрому є тривалентний (Cr(III)) і шестивалентний (Cr(VI)) стани. Шестивалентний хром вважається токсичнішим ніж тривалентний, бо його летальна доза коливається від 80 до 160 мг/л порівняно з дозою від 160 до 320 мг/л для Cr(III) [1, 3]. Значне застосування хрому у різних технологічних процесах є однією з причин забруднень природних вод насамперед через стічні води різних виробництв і недостатнє їхнє очищення. Варто зазначити, що адсорбційні видалення ВМ і Cr(VI) за допомогою ПГМ і ПМ не є надто

ефективними. Кращих результатів вдається досягнути завдяки композитам ПГМ/ПАН чи ПМ/ПАН [31–33]. Загалом повне або часткове видалення Cr(VI) зі стічних вод і забрудненої природної води має важливе значення для забезпечення стійкості екосистеми та запобігання потенційним проблемам зі здоров'ям [34].

Проблема очищення природних і стічних вод стає все актуальнішою, особливо через зміну кліматичних умов і зменшення природних водних ресурсів придатних для споживання. Тому пошук нових економічно ефективних, доступних, простих у використанні й екологічно чистих адсорбентів на основі ПГМ і ПМ є актуальним завданням для спільноти вчених. Цікавими з нашого погляду можуть бути композити на основі глауконіту та поліаніліну. З метою визначення оптимального співвідношення компонентів в композитах Гл/ПАН треба дослідити їхню адсорбційну ефективність за різних співвідношень Гл:Ан взятих для синтезу.

Експериментальна частина

Реактиви та матеріали

Для синтезу ми використовували: перегнаний під вакуумом анілін (Ан); амоній пероксодисульфат (АПС) без перекристалізації (Сфера Сім); водний 0,5 М розчин H_2SO_4 , приготовлений з фіксаналів фірми «Merck». Розчини $K_2Cr_2O_7$ готували з фіксаналів Черкаського заводу хімічних реактивів. Для синтезу композитів використовували полідисперсний глауконіт родовища Адамівське-2 (Хмельницька обл.) із розміром частинок менше 20 мкм і просушений за 300°C впродовж 3 год. Елементний склад Гл описаний в праці нижче.

Методика синтезу ПАН (PAn) та композитів Гл/ПАН (Gl/PAn)

Для синтезу зразків ПАН (PAn) та Гл/ПАН (Gl/PAn) готували водні розчини 1 г аніліну в 80 мл 0,5 М H_2SO_4 . Зразки ПАН синтезували без наявності в реакційному розчині порошкоподібного Гл. До розчинів Ан додавали: 1,0 г або 2,0 г, або 3 г, або 4 г, або 5 г Гл і перемішували магнітною мішалкою упродовж години, додатково диспергували впродовж 10 хв ультразвуком. Наважку АПС (2,67 г) розчиняли в 20 мл 0,5 М H_2SO_4 і впродовж наступної години прикупували до розчину Ан, або суспензії Гл у розчині Ан та перемішували ще одну годину. Суспензію зеленого забарвлення залишали на 24 год і промивали дистильованою водою до безбарвного фільтрату, сушили у вакуумній шафі за температури 50 °C упродовж 24 год, використовували для досліджень [27]. Поліанілін в композитах Гл/ПАН перебував у допованому H_2SO_4 стані в процесі синтезу.

Методи досліджень

Морфологію та розподіл хімічних елементів адсорбенту та адсорбату на поверхні зразків Гл/ПАН досліджували за допомогою СЕМ-ЕДХС аналізу (TESCAN VEGA3 з BSE та SE детекторами). Структуру зразків композитів до та після адсорбції Cr(VI) досліджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ-ФП) (SHIMADZU QATR-S). Адсорбційне видалення Cr(VI) вивчали за допомогою електронної спектроскопії (CADAC 100) в межах 350–600 нм за методикою [31, 32, 35].

Для визначення форми-стану ПАН у зразках композитів до та після адсорбції проводили дослідження УФ-В спектрів водних дисперсій зразків ПАН та Гл/ПАН. Для того $5,0 \pm 0,5$ мг зразка вносили у віялу, додавали 10 мл дистильованої води і диспергували впродовж 10 хв за допомогою ультразвукового генератора. УФ-В спектри цих розчинів записували в межах 350–900 нм з кроком 10 нм.

Методика дослідження адсорбційного видалення оксіаніонів Cr(VI)

Видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів досліджували в статичних умовах за методикою [31, 32]: наважку (0,1 г) композита Гл/ПАН заливали 50 мл розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ концентрації (50 або 100, або 150, або 200, або 250 мг/л), фіксували час і через певні проміжки часу відбириали проби об'ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету і фотометрували. Температура досліду становила $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Кількість видаленого Cr(VI) визначали за градуювальною кривою, побудованою за значеннями величин абсорбції спектрів [35], а відсоток видалення ($B, \%$) Cr(VI) з розчинів розраховували за рівнянням

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

де C_0 і C_p – початкова та рівноважна концентрації Cr(VI), мг/л, відповідно.

Контроль за концентрацією Cr(VI) виконували за положенням абсорбційного піка за 350 нм. Його зміщення у червону ділянку спектра є ознакою перетворення біхромат іону в хромат іон [35]. Вплив наявності дисперсності у пробах на інтенсивність піка за 350 нм контролювали за збільшенням інтенсивності спектра в межах 550–600 нм, що враховували під час визначення концентрацій Cr(VI) в пробах після адсорбції.

Кінетику поглинання оксіаніонів Cr(VI) вивчали за зміною інтенсивностей УФ–В спектрів. Кінетичні параметри сорбції Cr(VI), а саме уявні константи ($k_{\text{уявн}}$) визначали за рівнянням [36]

$$\ln[A_t/A_0] = -k_{\text{уявн}}t, \quad (2)$$

де A_t і A_0 – інтенсивність абсорбції Cr(VI) в будь-який конкретний момент часу (t) і початковий момент часу ($t=0$) при λ_{max} . Значення $k_{\text{уявн}}$ визначали за нахилом залежностей побудованих в координатах $\ln(A_t/A_0) - t$ [36].

Результати та обговорення

СЕМ – ЕДХ аналіз зразків до та після адсорбції

На рис. 2 показано СЕМ-зображення зразків Гл, ПАН і композитів Гл/ПАН до адсорбції Cr(VI). Як бачимо з рис. 2, а, зразок Гл є однофазовим і полідисперсним з розміром частинок, які не перевершують 20 мкм. Зразок ПАН також є однофазовим, аморфним і складається з мікроагрегатів з розміром до 3 мкм, побудованих із сферичних наночастинок ПАН (рис. 2, б). СЕМ-зображення зразків композитів Гл/ПАН (рис. 2, в–е) підтверджують, що збільшення вмісту Гл у композитах не призводить до змін, зумовлених зменшенням вмісту ПАН. Із зображень BSE (праве) видно, що дисперсні частинки Гл покриті шаром поліаніліну (рис. 2, в–е).

На рис. 3 зображено ЕДХ спектри зразків Гл, ПАН і композитів Гл/ПАН до адсорбції Cr(VI) та елементний і оксидний склад глауконіту.

Як бачимо з рис. 3, ЕДХ-спектри зразків демострюють, що композити Гл/ПАН містять глауконіт і поліанілін, вміст яких залежить від співвідношення Гл : ПАН. На рис. 3, е зображено елементний та оксидний склад, використовуваного нами мінералу для синтезу композитів Гл/ПАН.

Кінетика адсорбційного видалення Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН

На рис. 4 зображені кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН упродовж 24 год перебігу дослідження. Як бачимо з рис. 4, а, видалення Cr(VI) з розчинів зразками ПАН та Гл/ПАН є багатостадійним процесом, який складається принаймні з 2–4 стадій.

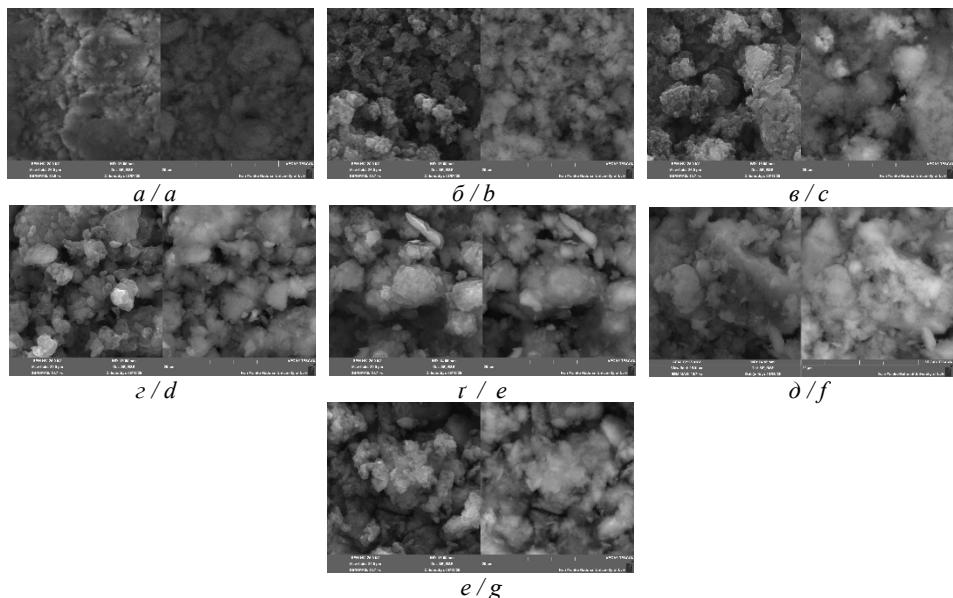


Рис. 2. СЕМ–зображення зразків: *a* – Гл; *b* – ПАН та *c–g* – Гл/ПАН за масового співвідношення, г:г: *c* – 1:1; *d* – 2:1; *e* – 3:1; *f* – 4:1; *g* – 5:1 до адсорбції Cr(VI). Ліве зображення SE, а праве BSE. Збільшення 10 700 разів.

Fig. 2. SEM-images of samples: *a* – Gl; *b* – PAn and *c–g* – Gl/PAn at mass ratios, g:g: *c* – 1:1; *d* – 2:1; *e* – 3:1; *f* – 4:1; *g* – 5:1 before Cr(VI) adsorption. Left image SE, right BSE. Magnification 10 700 times.

Перша стадія адсорбції зразком ПАН з різних розчинів відбувається інтенсивно упродовж ~20 хв і досягає значень 90–92 % за концентрації 50 мг/л. Зі збільшенням концентрації Cr(VI) (зображена на полі рис. 4, *a*) відсоток його видалення в першій стадії рівномірно зменшується і за концентрації 250 мг/л становить ~50 %. Таке зменшення відсотка видалення Cr(VI) в першій стадії зумовлено високою концентрацією розчину. Загалом за час спостереження 1440 хв сумарний відсоток видалення Cr(VI) зразком ПАН становить 90–100 % (див. рис. 4, *a*). Зменшення відсотків видалення та сповільнення процесу зі збільшенням концентрації Cr(VI) в розчинах зумовлено наявністю адсорбційних центрів на поверхні адсорбента, поверхнева концентрація яких практично однакова в зразках, взятих для адсорбційних досліджень. Після насичення поверхні адсорбенту частинками адсорбату відбувається проникнення оксіаніонів Cr(VI) у міжчастинкові простири загрегованих мікро- та наночастинок ПАН. Цей процес зумовлює значне зменшення швидкості адсорбційного видалення (див. рис. 4, *a*).

Кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками Гл/ПАН мають також багатостадійний, однак дещо інший ніж криві видалення оксіаніонів зразком ПАН, характер (рис. 4, *b–d*). На початковій стадії тривалістю ~20–30 хв адсорбується ~55–60 % поплотанта зразками з меншим співвідношенням Гл:ПАН (рис. 4, *b–c*) за концентрацій забруднювача 50 та 150 мг/л. За більших концентрацій Cr(VI) у

вихідних розчинах (200 та 250 мг/л) відсоток видалення за час ~20 хв зменшується і за концентрації Cr(VI) у розчині 250 мг/л становить ~20 % (рис. 4, д).

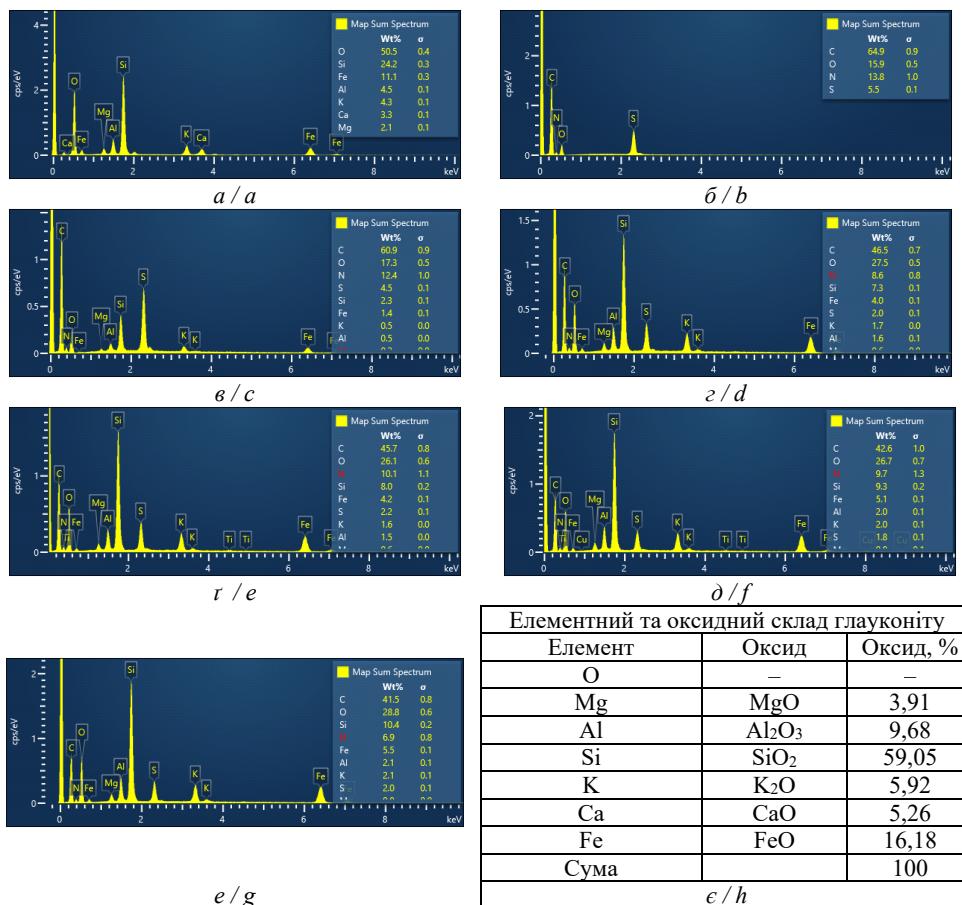


Рис. 3. ЕДХ-спектри зразків: а – Гл; б – ПAn та ϖ -е – Гл/ПAn за масового співвідношення, г:г: ϖ – 1:1; ϖ – 2:1; ϖ – 3:1; ϖ – 4:1; е – 5:1 до адсорбції Cr(VI); е – елементний та оксидний склад глауконіту.

Fig. 3. EDX-spectra of samples: a – Gl; b – PAn and c–g – Gl/PAn at mass ratios, g:g: ϖ – 1:1; ϖ – 2:1; ϖ – 3:1; ϖ – 4:1; g – 5:1 before Cr(VI) adsorption; е – elemental and oxide composition of glauconite.

Після швидкої першої стадії наступає друга стадія, яка відбувається з меншою швидкістю видалення Cr(VI), що властиво для всіх зразків адсорбентів та концентрацій адсорбату. Надалі швидкість видалення Cr(VI) сповільнюється і за 1 440 хв (24 год) досягає значень ~90 % за вихідних концентрацій 50 і 100 мг/л (рис. 4, а, б). Збільшення концентрації Cr(VI) в розчинах призводить до зменшення відсотків його видалення на першій стадії та наступних стадіях адсорбції.

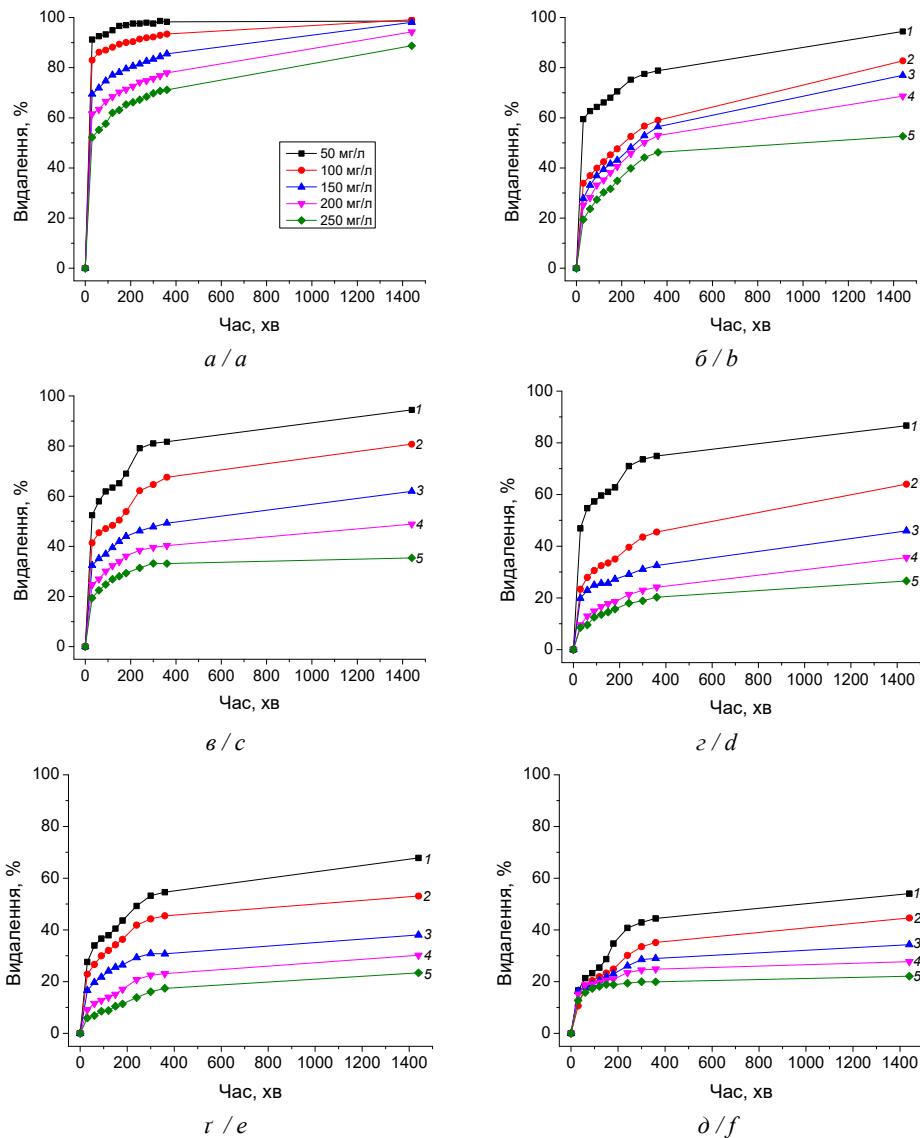


Рис. 4. Кінетика видалення Cr(VI) зразками: *a* – ПAn; *b* – Гл/ПAn за співвідношення Гл:ПAn, г:г: *b* – 1:1; *c* – 2:1; *d* – 3:1; *e* – 4:1; *f* – 5:1 за різних початкових концентрацій, мг/л: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250.

Fig. 4. Kinetics of Cr(VI) removal by samples: *a* – PAn; *b* – Gl/PAn for the ratio Gl:PAn, g:g: *b* – 1:1; *c* – 2:1; *d* – 3:1; *e* – 4:1; *f* – 5:1 for different initial concentrations mg/L: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250.

На рис. 5, *a*, крива 1 зображене ІЧ–ФП спектр глауконіту, який містить характеристичні смуги за: 3 559,8; 1 634,4; 1 423,4; 981,2; 676; 601,9; 490,6 і 426,4 cm^{-1} властиві для цього мінерала [22, 23, 37].

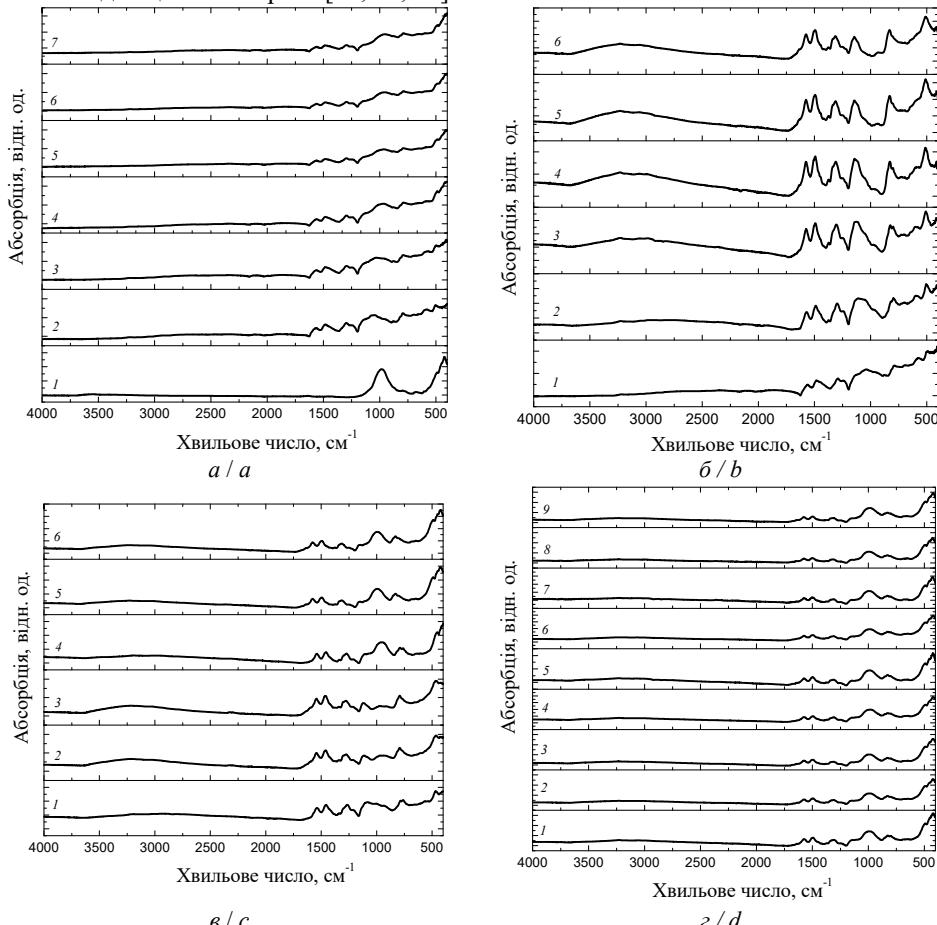


Рис. 5. ІЧ–ФП спектри зразків: *a* – 1 – Гл; 2 – ПАн; 3 – Гл/ПАн (1:1); 4 – Гл/ПАн (2:1); 5 – Гл/ПАн (3:1); 6 – Гл/ПАн (4:1); 7 – Гл/ПАн (5:1) до адсорбції Cr(VI). *б* – ПАн після адсорбції. Зразки Гл/ПАн: *в* – 1, 2, 3 – Гл/ПАн (1:1); 4, 5, 6 – Гл/ПАн (2:1); *г* – 1, 2, 3 – Гл/ПАн (3:1); 4, 5, 6 – Гл/ПАн (4:1); 7, 8, 9 – Гл/ПАн (5:1) після адсорбції Cr(VI).

Концентрації Cr(VI), мг/л: *б* – 1, 2, 3, 4, 5, 6 – 50, 100, 150, 200 і 250; *в* – 1, 2, 3 – 50, 150, 250; 4, 5, 6 – 50, 150, 250; *г* – 1, 2, 3 – 50, 150, 250; 4, 5, 6 – 50, 150, 250; 7, 8, 9 – 50, 150, 250.

Fig. 5. FT-IR spectra of samples: *a* – 1 – Gl; 2 – PAn; 3 – Gl/PAn (1:1); 4 – Gl/PAn (2:1); 5 – Gl/PAn (3:1); 6 – Gl/PAn (4:1); 7 – Gl/PAn (5:1) before Cr(VI) adsorption; *b* – PAn after adsorption. Samples of Gl/PAn: *c* – 1, 2, 3 – Gl/PAn (1:1); 4, 5, 6 – Gl/PAn (2:1); *d* – 1, 2, 3 – Gl/PAn (3:1); 4, 5, 6 – Gl/PAn (4:1); 7, 8, 9 – Gl/PAn (5:1) after Cr(VI) adsorption. Cr(VI) concentrations, mg/L: *b* – 1, 2, 3, 4, 5, 6 – 50, 100, 150, 200 і 250; *c* – 1, 2, 3 – 50, 150, 250; 4, 5, 6 – 50, 150, 250; *d* – 1, 2, 3 – 50, 150, 250; 4, 5, 6 – 50, 150, 250; 7, 8, 9 – 50, 150, 250.

Найбільш інтенсивними є смуги за 981 і 426 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язку Si—O—Si [37]. Слабка смуга за $\sim 1\,634\text{ cm}^{-1}$ відповідає коливанням молекул води (H—O—H) [22, 23, 37]. На рис. 5, а, крива 2 зображену ІЧ–ФП спектри ПАН і композитів Гл/ПАН (рис. 5, а, криві 3–7) до адсорбції Cr(VI). ІЧ–ФП спектр ПАН містить характеристичні смуги з піками за $\sim 1\,556$ та $\sim 1\,480\text{ cm}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням хіноїдного (*Q*) та бензеноїдного (*B*) циклів, а смуги за $\sim 1\,292$ та $\sim 1\,245\text{ cm}^{-1}$ відповідають валентним коливанням вторинного аміну (C—N) макромолекул ПАН і біполяронної структури, пов'язаних з валентними коливаннями C—N груп, відповідно [22, 23, 37].

Як бачимо зі ІЧ–ФП спектрів ПАН, смуга за $\sim 1\,043\text{ cm}^{-1}$, яка наявна в спектрах чистого ПАН і відповідає S=O зі збільшенням концентрації Cr(VI) в розчинах видозмінюється, практично, зникає (рис. 5, б), що може засвідчувати про обмінну адсорбцію. Зникнення смуги S=O супроводжується зростанням інтенсивності смуги за $\sim 825\text{ cm}^{-1}$, яку приписують коливанням Cr=O [38, 39].

Значення хвильових чисел піків характеристичних смуг коливань та їхня відповідність групам атомів наведені в табл. 1 і табл. 2.

Таблиця 1

**Хвильові числа характеристичних смуг коливань груп атомів
в ІЧ–ФП спектрах зразків ПАН і композитів Гл/ПАН до адсорбції Cr(VI)**

Table 1

Wavenumbers of characteristic vibration bands of atomic groups in FT–IR spectra of PAn samples and Gl/PAn composites before Cr(VI) adsorption

| Зразки | Хвильові числа коливань груп атомів, cm^{-1} | | | | | |
|--------------|---|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | $\text{N}=\text{Q}=\text{N}_e^*$ | $\text{N}-\text{B}-\text{N}_e$ | $\text{C}-\text{N}_e$ | $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}_e$ | $\text{C}-\text{N}^+_e$ | $\text{C}-\text{H}_{nn}$ |
| ПАН | 1 561,7 | 1 483,3 | 1 293,6 | 1 248,0 | 1 117,1 | 788,7 |
| Гл/ПАН (1:1) | 1 561,7 | 1 481,8 | 1 292,2 | 1 246,5 | 1 117,6 | 787,3 |
| Гл/ПАН (2:1) | 1 560,3 | 1 481,8 | 1 293,6 | 1 243,7 | 1 117,3 | 787,3 |
| Гл/ПАН (3:1) | 1 557,4 | 1 486,1 | 1 292,2 | 1 245,1 | 1 117,2 | 790,1 |
| Гл/ПАН (4:1) | 1 560,3 | 1 481,8 | 1 290,7 | 1 245,1 | 1 136,7 | 793,0 |
| Гл/ПАН (5:1) | 1 563,1 | 1 486,1 | 1 292,2 | 1 245,1 | 1 138,1 | 790,1 |

* *e* – валентні; *nn* – позапланінні; *Q* – хіноїдний цикл; *B* – бензеноїдний цикл.

На рис. 5, б зображену ІЧ–ФП спектри ПАН після адсорбції Cr(VI) із водних розчинів концентрацій 50, 100, 150, 200 і 250 мг/л, а значення хвильових чисел груп атомів записано до табл. 2. Порівняння ІЧ–ФП спектрів ПАН після адсорбції зі спектрами ПАН до адсорбції підтверджує, що основні характеристичні смуги $\text{N}=\text{Q}=\text{N}_e$, $\text{N}-\text{B}-\text{N}_e$, $\text{C}-\text{N}_e$, $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}_e$, $\text{C}-\text{N}^+_e$ та $\text{C}-\text{H}_{nn}$ спектрів після адсорбції є зміщеними в бік більших значень хвильових чисел на $\sim 10\text{--}25\text{ cm}^{-1}$, що є ознакою значного впливу адсорбованого хрому на молекулярний стан ПАН. Інтенсивність характеристичних піків макромолекул ПАН після адсорбції збільшується, а самі піки звужуються, що свідчить про те, що $-\text{NH}^+$ і $=\text{N}^+-$ групи хіноїдних фрагментів ПАН (рис. 5, б), були основними центрами адсорбції Cr(VI) [38].

Таблиця 2

**Хвильові числа характеристичних смуг коливань груп атомів
в ІЧ-ФП спектрах зразків ПАН після адсорбції Cr(VI)**

Table 2

**Wavenumbers of characteristic vibration bands of atomic groups
in FT-IR spectra of PAN samples after Cr(VI) adsorption**

| Концентрація Cr(VI), мг/л | Хвильові числа коливань груп атомів, см^{-1} | | | | | | |
|------------------------------|---|---------------------------------------|------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------|----------------------|
| | $\text{N}=\text{Q}=\text{N}^*_\epsilon$ | $\text{N}-\text{B}-\text{N}_\epsilon$ | $\text{C}-\text{N}_\epsilon$ | $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}_\epsilon$ | $\text{C}-\text{N}^+_\epsilon$ | $\text{C}-\text{H}_{nn}$ | $\text{Cr}=\text{O}$ |
| — | 1 557,4 | 1 480,4 | 1 289,3 | 1 242,2 | 1 117,1 | 788,7 | — |
| 50 | 1 568,8 | 1 489,0 | 1 297,8 | 1 245,1 | 1 138,1 | 797,3 | 797,3 |
| 100 | 1 574,5 | 1 495,1 | 1 305,0 | 1 247,9 | 1 140,5 | 800,1 | 824,4 |
| 150 | 1 577,4 | 1 498,8 | 1 309,3 | 1 247,9 | 1 143,8 | 801,3 | 825,8 |
| 200 | 1 574,5 | 1 497,7 | 1 312,1 | 1 250,8 | 1 145,3 | 830,1 | 828,6 |
| 250 | 1 576,0 | 1 493,2 | 1 313,5 | 1 249,4 | 1 145,8 | 831,6 | 831,6 |

* ϵ – валентні; nn – позаплощинні; Q – хіноїдний цикл; B – бензеноїдний цикл.

Як бачимо з табл. 2, основні піки характеристичних смуг ІЧ-ФП спектрів зразків ПАН після адсорбції (рис. 5, б) зміщені стосовно значень піків смуг вихідного зразка ПАН у бік вищих значень хвильових чисел, що зумовлено впливом адсорбованих частинок хрому, які розташовані в поверхневому шарі макромолекулярних клубків ПАН і всередині клубків полімеру [38]. Після сорбції Cr, на спектрах з'явилася адсорбційна смуга з піком за $\sim 825 \text{ см}^{-1}$, яку приписують валентним коливанням групи $\text{Cr}=\text{O}$, що може означати адсорбцію Cr(VI) на поверхнях агрегатів ПАН і в міжагрегатних просторах та внутрі молекулярних клубків.

На рис. 5, в, г зображені ІЧ-ФП спектри зразків Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчинів концентрацій 50, 150 і 250 мг/л, а значення хвильових чисел груп атомів записано до табл. 3. Для порівняння наведено також спектр ПАН (рис. 5, в), а значення параметрів спектра записано до табл. 2.

Порівняння ІЧ-ФП спектрів зразків Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) (рис. 5, в, г) зі спектрами композитів Гл/ПАН до адсорбції зразків (рис. 5, а) підтверджує, що основна характеристична смуга ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$) спектрів після адсорбції зміщена в бік більших значень хвильових чисел приблизно на $15\text{--}20 \text{ см}^{-1}$, а всі інші смуги як от $\text{N}-\text{B}-\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$, $\text{C}-\text{N}^+$ та $\text{C}-\text{H}$ зміщенні приблизно на $8\text{--}10 \text{ см}^{-1}$, що зумовлено наявністю та значним впливом адсорбованого Cr на молекулярний стан ПАН. Інтенсивність характеристичних смуг спектрів Гл/ПАН після адсорбції збільшується, а самі піки звужуються, що свідчить про те, що основними центрами адсорбції Cr(VI) є $-\text{NH}^+-\text{i}=\text{N}^+-$ групи макромолекул ПАН (рис. 5, в, г) [38]. Однак інтенсивність характеристичних смуг ПАН у композитах менша за подібні смуги в спектрах ПАН, що зумовлено меншими вмістами ПАН у композитах. Значення хвильових чисел характеристичних смуг спектрів зразків Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) та їхня відповідність групам атомів наведені в табл. 3.

Після сорбції Cr, на ІЧ-ФП спектрах композитів з'явилася адсорбційна смуга з піком за $\sim 828 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, б, в, г, табл. 3), яку приписують валентним коливанням групи $\text{Cr}=\text{O}$, що може означати, що Cr(VI) адсорбувався на поверхнях композитів Гл/ПАН шляхом поверхневого комплексування [38]. За нашими умовами (рН $\sim 5,6$) проведення сорбції Cr(VI) одним із механізмів може бути поверхневе комплексоутворення Cr(VI) з іміно- та аміногрупами ПАН. Слід зауважити, що в процесі

адсорбції Cr(VI) суттєво пригнічується інтенсивність смуги за $\sim 1\ 245\ \text{см}^{-1}$ у всіх використаних адсорбентах, зі збільшенням концентрації розчинів. Це також підтверджує, що група NH^+ є основним місцем адсорбції Cr(VI) або Cr(III) [39].

Таблиця 3

Хвильові числа характеристичних смуг коливань основних груп атомів, ідентифіковані в ІЧ-ФП спектрах зразків композитів Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI)

Table 3

Wavenumbers of characteristic vibration bands of atomic of the main groups identified in FT-IR spectra of samples Gl/PAn composites after Cr(VI) adsorption

| Зразки | Концентрація Cr(VI), мг/л | Хвильові числа коливань груп атомів, см^{-1} | | | | | | |
|--------------|---------------------------|---|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|
| | | $\text{N}=\text{Q}=\text{N}^+_\varepsilon$ | $\text{N}-\text{B}-\text{N}_\varepsilon$ | $\text{C}-\text{N}_\varepsilon$ | $\text{C}-\text{N}^+_\varepsilon$ | $\text{C}-\text{N}^+_\varepsilon$ | $\text{C}-\text{H}_{nn}$ | $\text{Cr}=\text{O}$ |
| Гл/ПАН (1:1) | 50 | 1 573,1 | 1 493,2 | 1 302,1 | 1 252,2 | 1 116,7 | 800,1 | 821,5 |
| | 150 | 1 578,8 | 1 497,5 | 1 312,1 | 1 248,0 | 1 148,1 | 800,1 | 828,6 |
| | 250 | 1 578,8 | 1 497,5 | 1 313,5 | 1 250,8 | 1 148,1 | 800,1 | 828,6 |
| Гл/ПАН (2:1) | 50 | 1 557,4 | 1 493,2 | 1 307,8 | 1 246,5 | 1 159,5 | 800,1 | 825,8 |
| | 150 | 1 577,4 | 1 491,8 | 1 313,5 | 1 249,4 | 1 149,5 | 802,9 | 830,1 |
| | 250 | 1 577,4 | 1 491,8 | 1 313,5 | 1 249,4 | 1 148,1 | 802,8 | 830,1 |
| Гл/ПАН (3:1) | 50 | 1 576,0 | 1 491,8 | 1 309,3 | 1 246,5 | 1 143,8 | 798,7 | 825,8 |
| | 150 | 1 577,4 | 1 493,1 | 1 309,3 | 1 250,8 | 1 145,3 | 801,5 | 825,6 |
| | 250 | 1 576,0 | 1 491,8 | 1 313,5 | 1 247,9 | 1 144,0 | 800,0 | 828,6 |
| Гл/ПАН (4:1) | 50 | 1 574,5 | 1 493,2 | 1 307,8 | 1 247,9 | 1 146,2 | 801,5 | 825,8 |
| | 150 | 1 574,5 | 1 494,7 | 1 310,7 | 1 250,8 | 1 145,3 | 804,4 | 827,2 |
| | 250 | 1 574,4 | 1 491,8 | 1 309,3 | 1 249,4 | 1 143,8 | 800,1 | 828,6 |
| Гл/ПАН (5:1) | 50 | 1 574,5 | 1 494,7 | 1 312,1 | 1 245,1 | 1 143,8 | 800,1 | 828,6 |
| | 150 | 1 576,0 | 1 495,0 | 1 312,1 | 1 247,9 | 1 145,3 | 800,1 | 830,1 |
| | 250 | 1 577,4 | 1 495,1 | 1 312,1 | 1 249,4 | 1 145,3 | 800,1 | 828,6 |

* ε – валентні; nn – позаплощинні; Q – хіноїдний цикл; B – бензеноїдний цикл.

На рис. 6 показано СЕМ-зображення зразків ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчинів з початковими концентраціями 50, 150 та 250 мг/л. Як бачимо, зразки ПАН більш загреговані в процесі адсорбції Cr(VI) ніж зразок ПАН до адсорбції (рис. 6, б та 2, б). Однак мікроагрегати ПАН рихлі, що може бути зумовлено впливом адсорбованих хромовмісних частинок.

На рис. 7 показано СЕМ-зображення зразків композитів Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI) з водних розчинів. Як бачимо з рис. 7, зразки композитів також рихлі і більш дезагреговані ніж зразки ПАН після адсорбції Cr(VI). Попередні дослідження продемонстрували, що зразок глауконіту за умов проведення експерименту не адсорбує Cr(VI) [27].

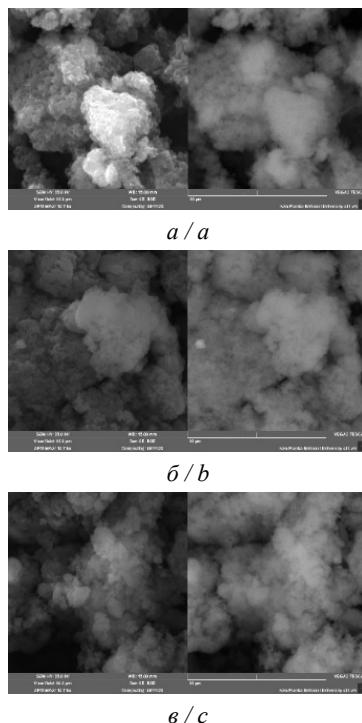


Рис. 6. СЕМ-зображення зразків ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчинів із концентрацією, мг/л: *a* – 50; *b* – 150; *c* – 250. Ліве зображення SE, а праве BSE. Збільшення 10 700 разів.

Fig. 6. SEM-images of PAn samples after adsorption Cr(VI) from concentration solutions: mg/L: *a* – 50; *b* – 150; *c* – 250. Left image is SE, right image is BSE. Magnification 10 700 times.

Зі збільшенням вмісту Гл у композитах простежуються окрім зерна мінералу, на яких осаджений ПАН. Частинок Гл, непокритих шаром ПАН, у процесі синтезу на BSE СЕМ-зображеннях практично не спостерігається (рис. 7).

На рис. 8 показано, як приклад, ЕДХ-спектри та елементні карти Cr з зразків композита Гл/ПАН (1:1) після сорбції Cr(VI) з водних розчинів з концентраціями 50, 150, 250 мг/л. Як бачимо з рис. 8, зразки Гл/ПАН після адсорбції містять Cr, який рівномірно розподілений по поверхні адсорбенту.

Зі збільшенням концентрації Cr(VI) збільшується вміст Cr на адсорбенті (рис. 8, *a*, *b*, *c*) та густина розподілу по поверхні зразка (рис. 8, *b*, *c*, *d*). Подібні закономірності простежуються і на інших досліджуваних зразках адсорбентів.

На рис. 9, *a* зображено УФ-В спектри водних дисперсій зразка чистого ПАН і зразків ПАН після адсорбції Cr(VI), на рис. 9, *b* – зразків Гл/ПАН до адсорбції Cr(VI), а на рис. 9, *c–f* – спектри зразків Гл/ПАН після адсорбції Cr(VI). Як бачимо з рис. 9, *a*, для спектра чистого ПАН властива наявність трьох характеристичних смуг за ~350, 450 та ~900 нм, що відповідають ПАН у формі емеральдинової солі (ЕМС) [40, 41].

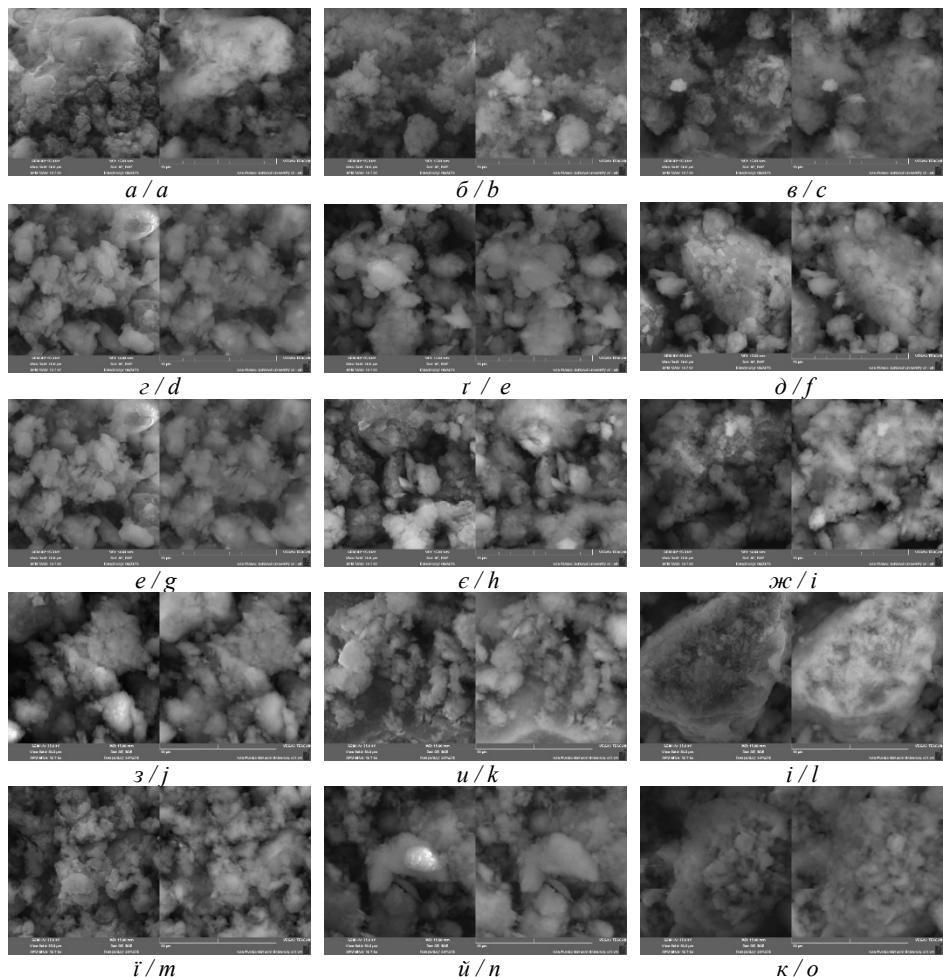


Рис. 7. СЕМ–зображення зразків Гл/ПАН за різного масового співвідношення, г:г: $a, b, c - 1:1$; $d, e, f - 2:1$; $g, h, i - 3:1$; $j, k, l - 4:1$; $m, n, o - 5:1$ після адсорбції Cr(VI) із розчинів із концентрацією, мг/л: $a, e, e, z, i - 50$; $\delta, r, e, u, \ddot{u} - 150$; $b, \delta, \text{ж}, \ddot{r}, k - 250$. Ліве зображення SE, а праве BSE. Збільшення 10 700 разів.

Fig. 7. SEM-images of GL/PAn for different mass ratio, g:g: $a, b, c - 1:1$; $d, e, f - 2:1$; $g, h, i - 3:1$; $j, k, l - 4:1$; $m, n, o - 5:1$ after adsorption Cr(VI) from concentration solutions, mg/L: $a, d, g, j, m - 50$; $b, e, h, k, n - 150$; $c, f, i, l, o - 250$. Left image is SE, right image is BSE. Magnification 10 700 times.

УФ-В спектри зображені на рис. 9, $\varepsilon, \varrho, \tau, \vartheta$, містять тільки дві характеристичні смуги за 350 і ~ 500 –700 нм, що властиві для пернігранілінової форми ПАН, тобто повністю окисненого стану [40]. Зміна форми УФ-В спектра підтверджує участь ПАН у відновленні Cr(VI) до Cr(III). Наявні в структурі макромолекул ПАН імінні ($=\text{N}^+ -$) та амінні ($-\text{NH}^+$) групи діють як донори електронів для відновлення

Cr(VI) до Cr(III) [39–42]. Одночасно ці функціональні групи, крім адсорбуючої, мають ще й хелатуючу функцію стосовно Cr(VI) і Cr(III). Однак поліаніліновий компонент може зазвичай агрегувати в розчині, що призводить до зменшення площин поверхні та нижчої адсорбційної здатності для видалення хрому.

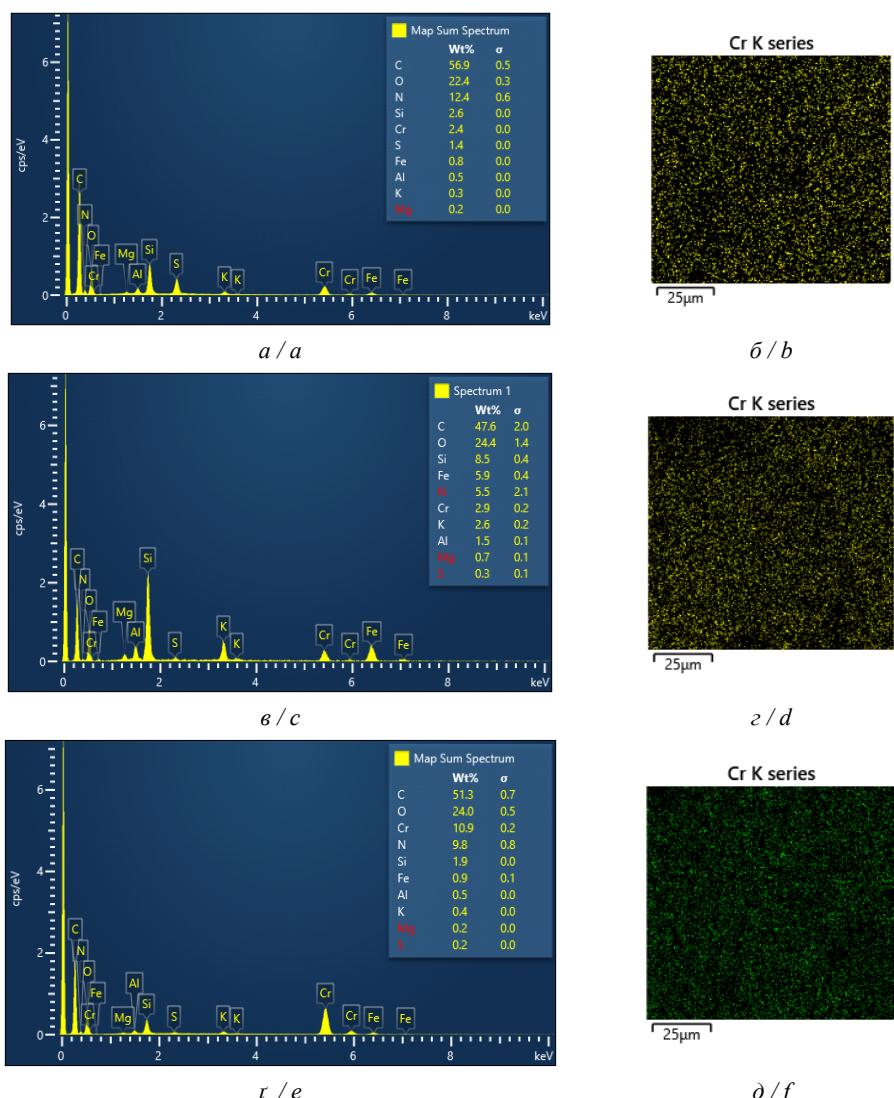


Рис. 8. ЕДХ-спектри (*a, b, c*) зразка Гл/ПАН (1:1) та елементні карти Cr (*b, d, f*) після сорбції Cr(VI) з розчину з концентрацією, мг/л: *a, b* – 50; *c, d* – 150; *e, f* – 250.

Fig. 8. EDX-spectra (*a, c, e*) of the Gl/PAn (1:1) sample and elemental maps of Cr (*b, d, f*) after sorption of Cr(VI) from a solution with a concentration, mg/L: *a, b* – 50; *c, d* – 150; *e, f* – 250.

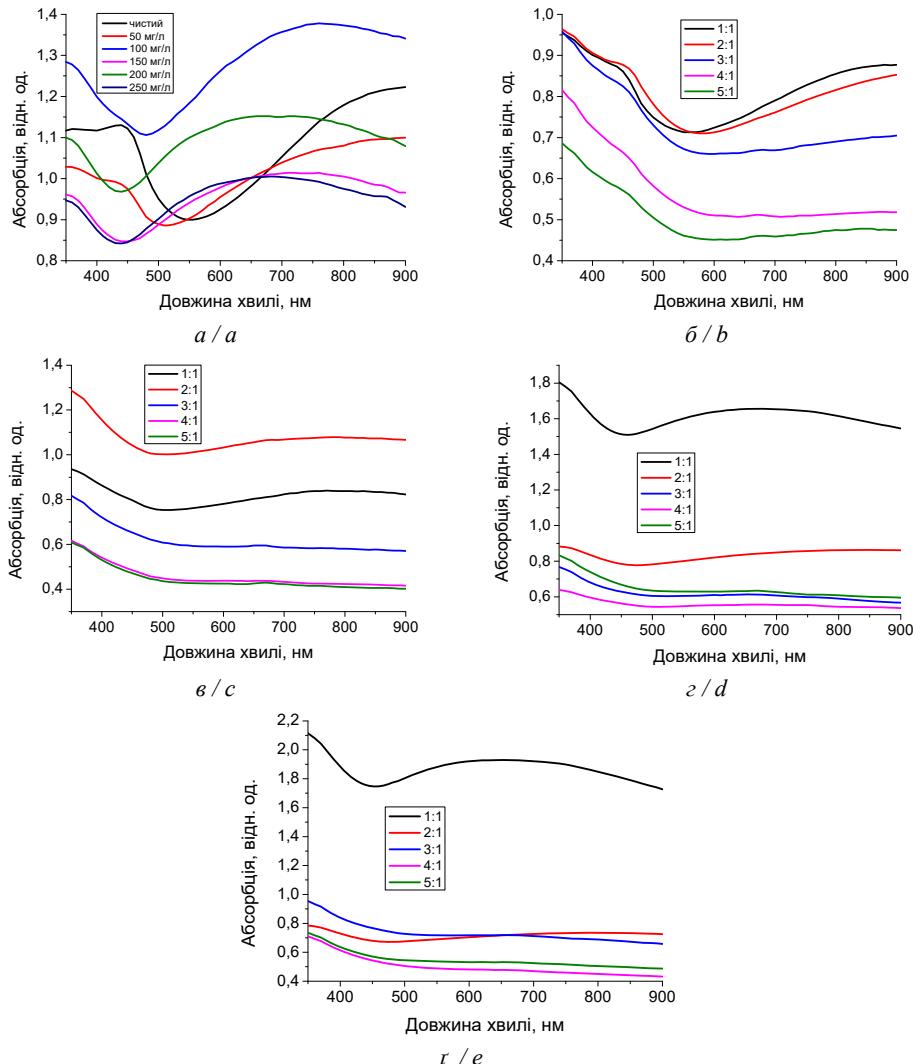


Рис. 9. УФ-В спектри зразків: *a* – ПАН до та після адсорбції Cr(VI) (концентрації розчинів зображені на полі рис. *a*); *б* – Гл/ПАН до адсорбції; *в, г, і* – Гл/ПАН після адсорбції.
Концентрації розчинів, мг/л: *в* – 50; *г* – 150; *і* – 250.
(Співвідношення Гл:ПАН зображене в полі рис.).

Fig. 9. UV-V spectra of samples: *a* – PAn before and after Cr(VI) adsorption (the concentrations of the solutions are indicated in the field of Fig. *a*); *b* – Gl/PAn before adsorption; *c, d, e* – Gl/PAn after adsorption. Concentrations of solutions, mg/L: *c* – 50; *d* – 150; *e* – 250.
(The Gl:PAn ratio is indicated in the figure field.).

Кінетичні параметри сорбції Cr(VI)

За результатами УФ-В спектральних досліджень, а саме зміни інтенсивності абсорбції в часі (рис. 10, a), ми провели визначення кінетичних параметрів сорбції Cr(VI) зразком ПAn із розчинів з концентраціями 50, 100, 150, 200 і 250 мг/л, а саме $k_{\text{уван}}$ (див. рівняння 2) за допомогою залежностей зображеніх на рис. 10, б–д (див. табл. 4). На рис. 10, a, зображено, як приклад, УФ-В спектри абсорбції Cr(VI) зразком ПAn із розчину з концентрацією 150 мг/л.

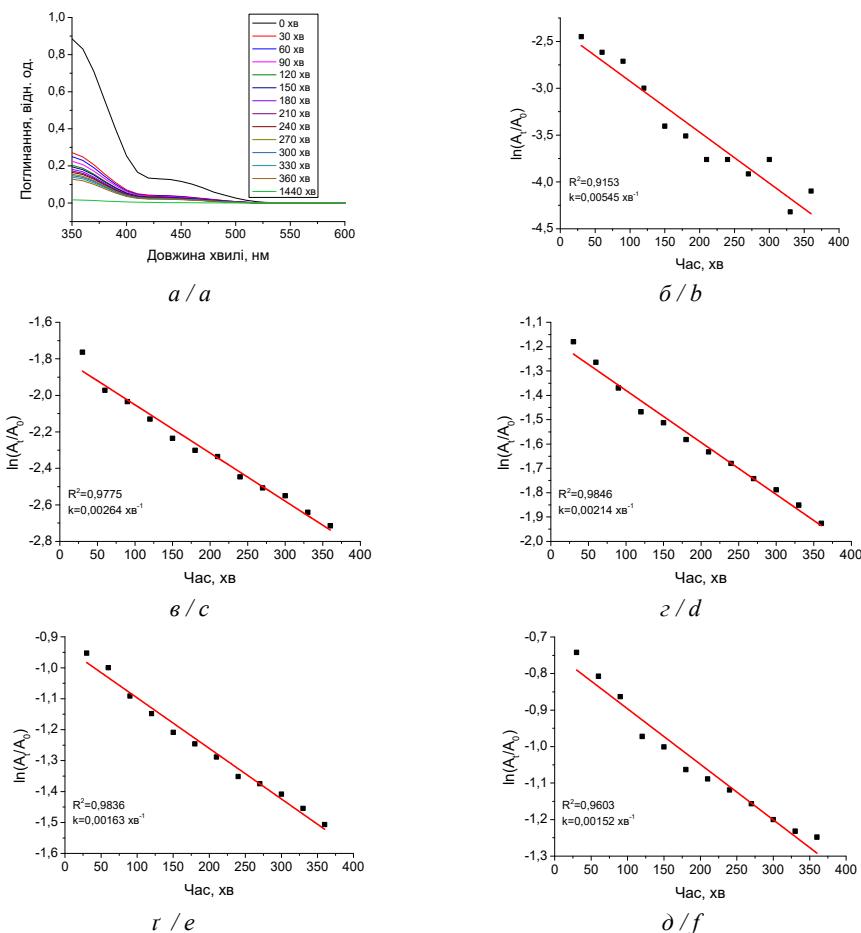


Рис. 10. a – залежність від часу сорбції Cr(VI) зразком ПAn з розчину з концентрацією 150 мг/л; б–д – кінетика сорбції у координатах $\ln(A_t/A_0) - t$ для визначення константи швидкості реакції псевдопершого порядку.

Концентрація Cr(VI) , мг/л: б – 50; в – 100; г – 150; д – 200; е – 250.

Fig. 10. a – dependence on time of Cr(VI) sorption by a PAn sample from a solution with a concentration of 150 mg/L; b–d – sorption kinetics in the coordinates $\ln(A_t/A_0) - t$ for determining the pseudofirst order reaction rate constant.

Cr(VI) concentration, mg/L: b – 50; c – 100; d – 150; e – 200; f – 250.

Результати розрахунків уявних констант швидкості та значення коефіцієнтів кореляції (R^2) для сорбції Cr(VI) зразком ПАН записано до табл. 5.

На рис. 11, а зображенено, як приклад, залежність абсорбції Cr(VI) зразком Гл/ПАН (1:1) від часу сорбції Cr(VI) із розчину з концентрацією 50 мг/л, а на рис. 11, б– δ – кінетичні криві сорбції Cr(VI) у координатах $\ln(A_t/A_0) - t$ (див. рівняння 2).

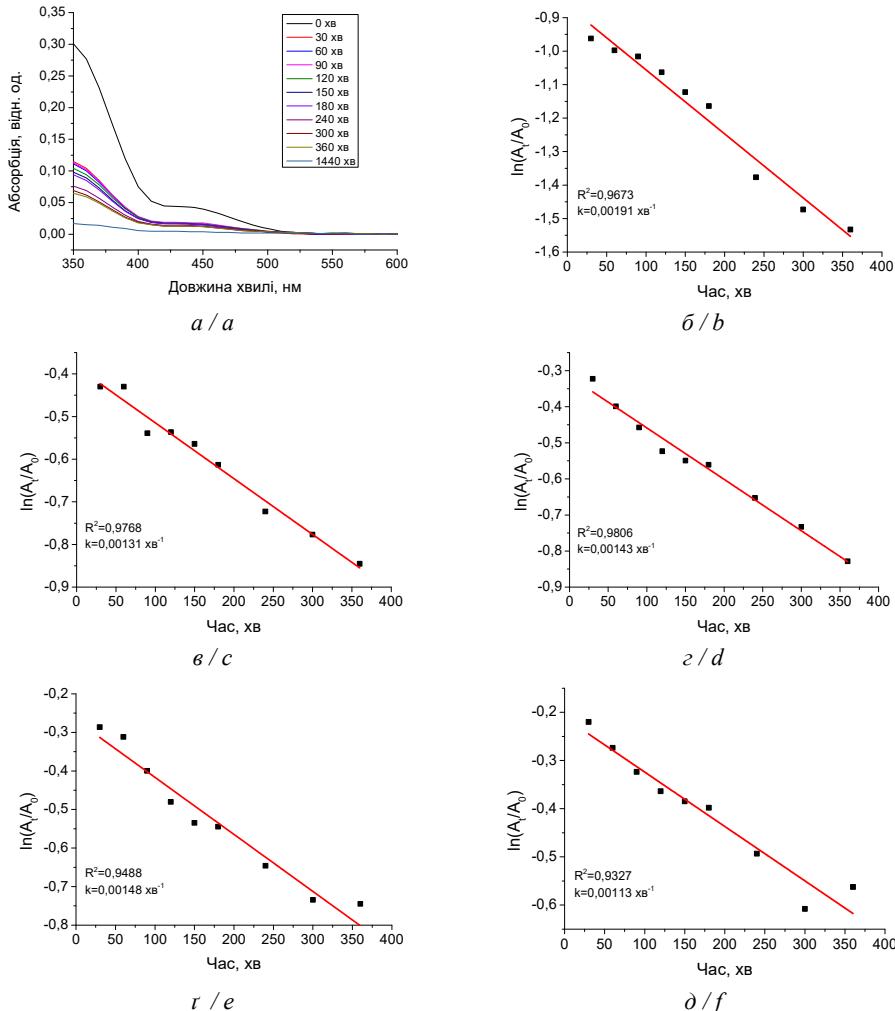


Рис. 11. а – залежність від часу сорбції Cr(VI) зразком Гл/ПАН (1:1) з розчинів з концентрацією 50 мг/л; б– δ – кінетика сорбції у координатах $\ln(A_t/A_0) - t$ для визначення константи швидкості реакції псевдопершого порядку. Співвідношення Гл:ПАН становить 1:1, концентрація Cr(VI), мг/л: б – 50; в – 100; г – 150; т – 200; д – 250.

Fig. 11. а – Time dependence of absorption of Cr(VI) by the sample Gl:PAAn (1:1) from solutions with a concentration of 50 mg/L; b– δ – Sorption kinetics in the coordinates $\ln(A_t/A_0) - t$ to determine the rate constant of the pseudo-first order reaction. The ratio Gl:PAAn is 1:1, Cr(VI) concentration, mg/L: b – 50; c – 100; d – 150; e – 200; f – 250.

Таблиця 4

Константи швидкості процесу сорбції Cr(VI) зразком ПAn розраховані методом лінійної регресії для моделі псевдопершого порядку

Table 4

The rate constants of the Cr(VI) sorption process by the PAn sample were calculated by the linear regression method for the pseudo-first order model.

| Концентрація Cr(VI), мг/л | $k_{\text{уявн}} \times 10^3, \text{ хв}^{-1}$ | R^2 |
|---------------------------|--|--------|
| 50 | 5,45 | 0,9153 |
| 100 | 2,64 | 0,9775 |
| 150 | 2,14 | 0,9846 |
| 200 | 1,63 | 0,9836 |
| 250 | 1,52 | 0,9603 |

Результати розрахунків уявних констант швидкості та значення коефіцієнтів кореляції (R^2) процесу сорбції Cr(VI) зразками Гл/ПAn записано до табл. 5.

Таблиця 5

Константи швидкості за різних експериментальних умов, розраховані методом лінійної регресії для моделі псевдопершого порядку

Table 5

Rate constants of Cr(VI) sorption process by GI/PAn samples under different experimental conditions, calculated by linear regression method for pseudo-first order model

| Зразки | Концентрація Cr(VI), мг/л | $k \cdot 10^4, \text{ хв}^{-1}$ | R^2 |
|--------------|------------------------------|---------------------------------|--------|
| Гл/ПAn (1:1) | 50 | 19,1 | 0,9673 |
| | 100 | 16,1 | 0,9768 |
| | 150 | 14,3 | 0,9806 |
| | 200 | 14,8 | 0,9488 |
| | 250 | 11,3 | 0,9327 |
| Гл/ПAn (2:1) | 50 | 31,9 | 0,9079 |
| | 100 | 18,7 | 0,9616 |
| | 150 | 9,7 | 0,8707 |
| | 200 | 7,2 | 0,9435 |
| | 250 | 5,5 | 0,8826 |
| Гл/ПAn (3:1) | 50 | 22,7 | 0,9519 |
| | 100 | 8,3 | 0,9152 |
| | 150 | 3,7 | 0,8957 |
| | 200 | 4,3 | 0,8725 |
| | 250 | 4,2 | 0,9515 |
| Гл/ПAn (4:1) | 50 | 14,0 | 0,9739 |
| | 100 | 10,2 | 0,9429 |
| | 150 | 5,5 | 0,9240 |
| | 200 | 3,3 | 0,9225 |
| | 250 | 3,5 | 0,8999 |
| Гл/ПAn (5:1) | 50 | 32,4 | 0,8324 |
| | 100 | 10,3 | 0,8901 |
| | 150 | 4,7 | 0,9634 |
| | 200 | 1,7 | 0,7884 |
| | 250 | 1,2 | 0,5638 |

Як бачимо з табл. 5, за наявності Гл і збільшенням його вмісту в композитах, а відповідно, зменшеннем вмісту ПАН, значення $k_{\text{уявн}}$ зменшуються видалення оксіаніонів Cr(VI) з розчинів зменшується, стосовно значень $k_{\text{уявн}}$ для ПАН (табл. 4). Подібна залежність простежується і для концентрацій розчинів, що зумовлено недостатньою кількістю адсорбційних центрів на адсорбентах.

Видалення Cr(VI) зразками ПАН та композитами Гл/ПАН спочатку відбувається як електростатична адсорбція на поверхні композитів, покритих ПАН, водночас відбувається часткове відновлення Cr(VI) до Cr(III) амінними групами ПАН. Відновлений Cr(III) адсорбується макромолекулярними агрегатами ПАН завдяки притяганню аміногрупами та комплексується.

Висновки

Дослідження адсорбційного видалення оксіаніонів Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів Гл/ПАН за різного масового співвідношення Гл:ПАН засвідчило, що зразки композитів Гл/ПАН ефективно видаляють оксіаніони Cr(VI) у вигляді $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Однак адсорбційне видалення композитами менш ефективне ніж видалення Cr(VI) зразком ПАН.

З'ясовано, що збільшення вмісту глауконіту в композитах зменшує відсоток видалення через суттєве зменшення вмісту ПАН на полідисперсних частинках глауконіту. Адсорбційне видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів зразками композитів Гл/ПАН за різного співвідношення Гл:ПАН підтвердило, що збільшення початкових концентрацій Cr(VI) у вихідних розчинах призводить до дезагрегування композитів Гл/ПАН у процесі адсорбції.

Аналіз ІЧ-ФП та УФ-В спектрів зразків після адсорбції виявив, що макромолекули ПАН частково адсорбують Cr(VI), а також частково відновлюють його до Cr(III) шляхом окиснення емеральдинової форми ПАН у пернігранілінову форму.

СЕМ-ЕДХС аналіз елементного складу зразків після адсорбції підтверджив, що вони містять хром. Аналіз карт розподілу хімічних елементів у зразках адсорбентів виявив, що вони практично рівномірно розподілені по їхній поверхні. У цьому випадку дисперсні частинки глауконіту покриті поліаніліном у процесі синтезу композитів.

Нанесення ПАН на економічно вигідних природних підкладках може бути хорошою стратегією для детоксикації стічних і природних вод від сполук Cr(VI).

Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”.

This work was partly supported by the Simons Foundation (PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. Kiliaris P., Papaspyrides C.D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.* 2010. Vol. 35(7). P. 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>.
2. Ayalew A.A. A critical review on clay-based nanocomposite particles for application of wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 2022. Vol. 85(10). P. 3002–3022. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.150>.

3. Beygisangchin M., Baghdadi A.H., Kamarudin S.K. et al. Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *Eur. Polym. J.* 2024. Vol. 210. P. 112948. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112948>.
4. Čirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* 2013. Vol. 177. P. 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
5. Yan Y., Jiang Y., Ng E.L.L. et al. Progress and opportunities in additive manufacturing of electrically conductive polymer composites. *Mater. Today Adv.* 2023. Vol. 17. P. 100333. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100333>.
6. Sharma N., Singh A., Kumar N. et al. A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications. *J. Mater. Sci.* 2024. Vol. 59. P. 6206–6244. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z>.
7. Jadoun S., Fuentes J.P., Urbano B.F., Yáñez J. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. Vol. 11(1). P. 109226. <https://doi.org/10.1016/j.jeche.2022.109226>.
8. Samadi A., Xie M., Li J. et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 418. P. 129425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425>.
9. Murray H.H. Chapter 2. Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. *Dev. Clay Sci.* 2006. Vol. 2. P. 7–31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2).
10. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M. et al. Adsorption properties of bentonite with in situ immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V). *Mater. Sci.* 2016. Vol. 22(2) P. 249–255. <https://eprints.zu.edu.ua/id/eprint/22756>.
11. Ryabchenko K., Yanovska E., Tertykh V. et al. Adsorption Properties of Vermiculite with In Situ Immobilized Polyaniline with Respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) Anions. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014. Vol. 32(1). P. 89–99. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.1.89>.
12. Tianzhu Z., Cuiping L., Huiling J. et al. Effective Adsorption/Reduction of Cr(VI) Oxyanion by Halloysite@Polyaniline Hybrid Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9(7). P. 6030–6043. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14079>.
13. Sydorko M., Nesterivs'ka S., Yatsyshyn M. et al. Properties of natural mineral/polyaniline composites doped by sulfuric acid. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Iss. 61(2). P. 321–334. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.321>.
14. Chen J., Hong X., Zhao Y. et al. 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(21). P. 7708–7717. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7591-3>.
15. Wang J.H., Han X.J., Ji Y.F., Ma H.R. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution onto short-chain polyaniline/palygorskite composites. *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 56(2). P. 356–365. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.935805>.
16. Chen J., Hong X.Q., Xie Q.D. et al. Highly efficient removal of chromium(VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers. *Water. Sci. Technol.* 2014. Vol. 70(7). P. 1236–1243. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.361>.
17. 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. Vol. 25(7). P. 6158–6174. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1188-3>.
18. Eskandari E., Kosari M., Farahani D.A. et al. A Review on Polyaniline-Based Materials Applications in Heavy Metals Removal and Catalytic Processes. *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 231. P. 115901. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115901>.

19. *Huggett J.M.* Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences / Minerals: Glauconites and Green Clays. Elsevier. 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02893-1>.
20. *Hassan M.S., Baioumy H.M.* Structural and chemical alteration of glauconite under progressive acid treatment. *Clay. Clay Miner.* 2006. Vol. 54(4). P. 491–499. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2006.0540410>.
21. *Nieto F., Abad I., Bauluz B., Reolid M.* Textural and genetic relationships between glauconite and celadonite at the nanoscale: two different structural-compositional fields. *Minerals.* 2021. Vol. 33. P. 503–517. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-503-2021>.
22. *Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al.* Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid. *J. Polym. Environ.* 2016. Vol. 24. P. 196–205. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0763-x>.
23. *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. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>.
24. *Yatsyshyn M.M., Makogon V.M., Reshetnyak O.V., Blażejowski J.* Chapter 14. Structure and Thermal Stability of Silica–Glauconite. Polyaniline Composite in Computational and Experimental Analysis of Functional Materials. Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. P. 497–520. <https://doi.org/10.1201/9781315366357-14>.
25. *Makogon V., Nesteriv's'ka S., German N., Yatsyshyn M.* Synthesis of composites glauconite/polyaniline doped phosphatic acid and their properties. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Iss. 60(2). P. 363–373. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.30970/vch.6002.363>.
26. *Nesterivs'ka S., Makogon V., Yatsyshyn M. et al.* Properties of the composites made of glauconite and polyaniline in aqueous solutions of phosphoric acid. *Chem. Chem. Technol.* 2020. Vol. 14(4). P. 487–495. <https://doi.org/10.23939/chcht14.04.487>.
27. *Sydorko M., Nesteriv's'ka S., Yatsyshyn M. et al.* Removal of Cr(VI) by polyaniline and glauconite/polyaniline–sulfatic acid composite. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Iss. 64. P. 290–304. <https://doi.org/10.30970/vch.6401.290>.
28. *El Guerraf A., Zian I., Jadi S.B. et al.* Smart conducting polymer innovations for sustainable and safe food packaging technologies. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* 2024. Vol. 23(6). P. e70045. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.70045>.
29. *Babel V., Hiran B.L.* A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. *Polym. Composite.* 2021. Vol. 42(7). P. 3142–3157. <https://doi.org/10.1002/pc.26048>.
30. *Ashour E.A., Tony M.A.* Eco-friendly removal of hexavalent chromium from aqueous solution using natural clay mineral: activation and modification effects. *SN Appl. Sci.* 2020. Vol. 2(12). P. 2042. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03873-x>.
31. *Sydorko M., Yatsyshyn M., Zelinskiy A. et al.* Cr(VI) adsorbent based on zeolite and polyaniline. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2023. Vol. 73. P. 114–135. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.114>.
32. *Sydorko M., Yatsyshyn M., Zelinskiy A. et al.* Comparison of adsorption properties in relation to Cr(VI) polyaniline and zeolithe/polyaniline composite. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2024. Iss. 65. P. 244–263. <https://doi.org/10.30970/vch.6501.244>.
33. *Sydorko M., Stetsiv Yu., Yatsyshyn M. et al.* Adsorption removal of Cr(VI) oxyanions by kaoline/polyaniline composite from aqueous solutions. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2025. Iss. 66. P. 258–278. <https://doi.org/10.30970/vch.6601.268>.

34. Zlati M.L., Georgescu L.P., Iticescu C. et al. New approach to modelling the impact of heavy metals on the European Union's water resources. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2022. Vol. 20. P. 45. <https://doi.org/10.3390/ijerph20010045>.
35. Sydorko M., Palka S., Yatsyshyn M. et al. Study of adsorption of CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ by polyaniline from aqueous solutions. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2024. Vol. 75. P. 100–116. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.100>.
36. Farooqi Z. H., Akram M. W., Begum R. et al. Inorganic nanoparticles for reduction of hexavalent chromium. *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 402. P. 123535. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123535>.
37. Lin J., Tang Q., Wu J., Sun H. Synthesis, characterization and properties of polyaniline/expanded vermiculite intercalated nanocomposite. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. Vol. 9. P. 025010 (6pp). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025010>.
38. Chen Z., Wei B., Yang S. et al. Synthesis of PANI/AIOOH composite for Cr(VI) adsorption and reduction from aqueous solutions. *Chem. Select.* 2019. Vol. 4(8). P. 2352–2362. <https://doi.org/10.1002/slct.201803898>.
39. Wang J., Zhang K., Zhao L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids. *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 239. P. 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.006>.
40. Assem H.D., Donkor M.E.K., Tamakloe R. Y., Nkum R.K. A Review of UV-Vis on Polymers; Polyaniline (PANI) and Its Nanocomposites. *Eur. J. Appl. Sci.* 2024. Vol. 12(2). P. 322–346. <https://doi.org/10.14738/ajvp.122.16797>.
41. Boudjelida S., Li X., Djellali S. et al. Synthesis and Characterization of Polyaniline Emeraldine Salt (PANI-ES) Colloids Using Potato Starch as a Stabilizer to Enhance the Physicochemical Properties and Processability. *Materials.* 2024. Vol. 17. P. 2941. <https://doi.org/10.3390/17122941>.
42. Zhou T., Li C., Jin H. et al. Effective Adsorption/Reduction of Cr(VI) Oxyanion by Halloysite@Polyaniline Hybrid Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9(7) P. 6030–6043. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14079>.

SUMMARY

Mariia SYDORKO¹, Yuliia STETSIV¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Anatoliy ZELINSKIY¹, Natalia DUMANCHUK², Andriy BRYHAS¹, Oleksandr RESHETNYAK¹

ADSORPTION REMOVAL OF $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ BY GLAUCONITE/POLYANILINE COMPOSITES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mariia.sydorko@lnu.edu.ua*

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

The adsorption removal of Cr(VI) from model aqueous solutions by glauconite/polyaniline (Gl/PAn) composites at different mass ratios of Gl:PAn was studied. Gl/PAn composites were obtained by one-step in situ synthesis by oxidation of aniline (An) with ammonium peroxodisulfate (APS) in aqueous solutions of sulfuric acid in the presence of glauconite. The results of the adsorption removal of Cr(VI) from model aqueous solutions by Gl/PAn composites were compared with the results of the removal of Cr(VI) by a PAn sample. The main adsorbent of Cr(VI) is polyaniline, and glauconite is its matrix-carrier.

The study of the adsorption removal of Cr(VI) from model aqueous solutions by samples of Gl/PAn composites at different ratios of Gl:PAn showed that with an increase in the Gl content, the percentage of removal decreases. The increase in the initial concentrations of Cr(VI) in the initial solutions leads to the disaggregation of the Gl/PAn composites during the adsorption process. Energy-dispersive X-ray spectral analysis of the elemental composition of the samples after adsorption confirmed that they contain chromium. Analysis of the distribution maps of the elements in the samples revealed that they are almost evenly distributed over their surface. At the same time, the dispersed particles of glauconite are covered with polyaniline during the synthesis of the composites. With a high content of glauconite in the composition of the composites, and, accordingly, a lower content of polyaniline, as the main adsorbent of Cr(VI), the percentage of removal is low, which is due to an insufficient amount of adsorbent. The process of adsorption removal of Cr(VI) is chemisorption and is accompanied by partial oxidation of the emeraldine form of polyaniline to the pernigraniline form. Based on the results of UV-V spectral studies, namely changes in absorption intensity over time, the apparent sorption constants of Cr(VI) by adsorbent samples were determined.

The study of adsorbent samples before and after adsorption was carried out using scanning electron microscopy (SEM), EDX analysis, and chemical element mapping (CE).

Keywords: glauconite, polyaniline, glauconite/polyaniline, chromium, removal.

Стаття надійшла: 19.07.2025.
Після доопрацювання: 21.08.2025.
Прийнята до друку: 26.09.2025.