

УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.100>

**Марія СИДОРКО<sup>1</sup>, Соломія ПАЛКА<sup>1</sup>, Михайло ЯЦІШИН<sup>1</sup>, Наталія ДУМАНЧУК<sup>2</sup>,  
Олександр ТИМОШУК<sup>1</sup>, Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ<sup>1</sup>, Олександр РЕШЕТНЯК<sup>1</sup>**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ $\text{CrO}_4^{2-}$ ТА $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ПОЛІАНІЛІНОМ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

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

<sup>2</sup>Львівський медичний інститут,  
бул. В. Поліщука, 76, 79018 Львів, Україна  
e-mail: nataliya.dymanchyk@ukr.net

Досліджено оптичні властивості водних розчинів хромат  $\text{CrO}_4^{2-}$  і дихромат  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  іонів. Оптичні спектри використано для дослідження адсорбції хромат  $\text{CrO}_4^{2-}$  та дихромат  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  іонів зразком поліаніліну (ПАН) з водних розчинів різних концентрацій. Підтверджено, що видалення та адсорбція  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  зразком ПАН залежить від концентрації оксіаніонів у вихідних розчинах. У процесі адсорбційних досліджень з'ясовано, що оксіаніони  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  не терплять перетворень під впливом адсорбента та зміни концентрації в процесі адсорбції.

Дослідження зразків ПАН за допомогою СЕМ-ЕДХ спектрів до та після адсорбції виявили, що морфології зразків різняться. Аналіз ЕДХ-спектрів елементного складу зразків після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  підтверджив, що вони містять, крім притаманних ПАН елементів, також і хром. Розподіл хімічних елементів на поверхні зразків після адсорбції практично рівномірний, а інтенсивність сигналу на ЕДХ-спектрах, який відповідає хрому, залежить від початкових концентрацій розчинів оксіаніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Значення величин адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  зразком ПАН майже вдвічі менше за величину адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Порівнянням вмістів атомів елементів, зокрема сульфуру (S) та окисігену (O), до та після адсорбції з'ясовано, що S замінюється на Cr, а вміст O незначно зростає зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у розчинах..

**Ключові слова:** хромат-аніон, дихромат-аніон, поліанілін, адсорбція.

### **Вступ**

Серед переліку важких металів (ВМ) значне місце по токсичності впливу на людський організм посідає хром, а саме його різновид Cr(VI), для якого характерний високий ступінь окиснення, висока розчинність і рухливість в об'єктах довкілля [1]. Відомо, що саме Cr(VI) є канцерогенною речовиною №1 у списку шкідливих речовин [2]. Залежно від pH водного розчину та загальної концентрації Cr(VI) може перебувати у різних оксіаніонних формах, як от хромату ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), дихромату

( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) та гідроген хромату ( $\text{HCrO}_4^-$ ) [3]. Оксіаніонні форми хрому залежно від умов та концентрації є мінливими. Існують твердження, що в межах концентрації Cr(VI) від 0,05 до 300 мг/л домінуючими є такі види частинок: при  $\text{pH} < 1$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ; при  $\text{pH} 1\text{--}6,5$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ; а при  $\text{pH} > 6,5$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ . За концентрації понад 300 мг/л при  $\text{pH} 1\text{--}6,5$  переважатиме  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [4]. Відносна кількість кожного виду оксіаніонних форм Cr(VI) сильно пов'язана з pH розчинів і pH природних вод [3], а також наявності різних компонентів, наприклад, мінеральних глин тощо [2]. Хром – окисно-відновно чутливий метал. Загалом абіотичні окислювально-відновні реакції, які керують видоутворенням хрому в природних умовах, охоплюють гідроксиди Mn(III, IV) окиснюючі Cr(III) сполуки, а також розчинені  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{HS}^-$  (залізисті та сульфідні мінерали), відновлюючі Cr(VI) фази [2]. Активність бактерій також може впливати на окиснювано-відновне взаємоперетворення між Cr(III) і Cr(VI): біотичне відновлення Cr(VI) до Cr(III) спостерігається або через детоксикацію, або через дисиміляційне відновлення. Як виявлено, що бактерії, які окиснюють Mn(II), опосередковано сприяють окисненню Cr(III) до Cr(VI). Даних про вплив  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NO}_2^-$  на окиснення Cr(III) практично немає, можливо, що вони не відіграють жодної ролі. Крім того, відомо, що Mn(II) і  $\text{NH}_4^+$  не сприяють відновленню Cr(VI) [2]. Отже, хімія та біохімія хрому є надзвичайно складною проблемою [2–7].

Щоб знешкодити природні та стічні води від ВМ та Cr(VI) зокрема, їх треба очищати. Для цього існує багато різних фізико-хімічних методів. Однак найефективнішими є адсорбційні методи видалення шкідливих забруднюючих речовин [8–10]. Адсорбентами Cr(VI) слугує широкий спектр речовин природного, штучного та синтетичного походження, серед яких значне місце посідає поліанілін (ПАН) [8–10] і поліаніліновмісні композити [11–13].

Значна увага до ПАН як адсорбента Cr(VI) зумовлена його технічними перевагами – низька вартість мономера і загалом полімеру ПАН, простота отримання, відмінна екологічна стабільність, швидка оборотна окисно-відновна поведінка [13]. Загалом існує три ідеалізованих стани-форми для ПАН на основі співвідношення амінної ( $-\text{NH}_2$ ) та імінної ( $-\text{N}=$ ) груп. Найбільш стабільними з них є емеральдинова основа (ЕМО) і емеральдинова сіль (ЕМС). Амінні та імінні функціональні групи в макромолекулі ПАН і є адсорбційними центраторами ВМ, і можуть хелатувати катіони металів, поглинати аніонні види металів і, зокрема, демонструвати здатність до відновлення [13]. Зазвичай ПАН, як адсорбент Cr(VI) з наступним відновленням до Cr(III), досліджують у середовищах з низьким значенням pH (pH=1–3) [13].

Дослідники, які займаються розробкою нових адсорбентів для ефективного видалення Cr(VI) із вод різного походження, для приготування робочих розчинів використовують  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  [14–16] та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [8, 17, 18].

Очевидно, що хромат і дихромат аніони завдяки своїм розмірам, а відповідно і ступенем гідратації у водних розчинах, повинні володіти різною адсорбційною активністю на однаковому за природою адсорбенті. Однак це у жодній із праць не обговорюється. Для визначення рівноважних концентрацій Cr(VI) дослідники використовують оптичну спектроскопію у довжинах хвиль: 350 нм [19–20], 352 нм [21], 540 нм з 1,5-дифенілкарбазидом як комплексоуттворювачем [8, 17, 22] та атомно-абсорбційну спектроскопію при 357,9 нм [23].

Мета нашої праці – дослідити та порівняти оптичні спектри аніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  як таких, які за певних умов можуть взаємно перетворюватись і перебувати в розчинах під час проведення досліджень, пов'язаних з адсорбцією різними за

природою адсорбентами та різних умовах, особливо зі зміною концентрації при перебігу адсорбції. А також на прикладі дослідження адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  зразком ПАН показати відмінність у значеннях відсотків видалення та адсорбційної здатності.

## **Експериментальна частина**

### **Реактиви та матеріали**

Для синтезу поліаніліну використовували: анілін (АН), заздалегідь перегнаний під вакуумом, та амоній пероксодисульфат (АПС) (виробник Aldrich); водний 0,5 M розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приготовлений з фіксаналів фірми «Merck».

### **Методики проведення експеримента**

#### *Синтез поліаніліну*

Наважку АН (1 г) та 2,67 г АПС розчиняли в 80 мл та 20 мл 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , відповідно. До розчину АН впродовж 1 год при перемішуванні магнітною мішалкою докрапували розчин АПС і продовжували перемішування ще годину. Отриману суспензію залишали на 24 год, відфільтровували та промивали дистильованою водою до нейтральної реакції фільтрату, етанолом та ацетоном. Отриманий темно-зелений порошок сушили у вакуумній шафі, зберігали в ексикаторі та використовували для досліджень.

#### *Методика експерименту*

Вихідні розчини  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  для досліджень готували з калій хромату ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) та калій дихромату ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) в перерахунку на хром. Для приготування 1000 мг/л розчинів Cr(VI) наважку  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (1,867 г) та  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1,415 г) розчиняли в дистильованій воді, а інші концентрації, а саме 50, 100, 150, 200, 250 мг/л готували розведенням вихідного розчину. Об'єм розчинів для дослідження адсорбції становив 100 мл.

#### *Методика адсорбційних досліджень*

Видалення Cr(VI) із модельних водних розчинів досліджували в статичних умовах за методикою: наважку 0,1 г ПАН заливали 100 мл розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  чи  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  концентрацій (50, 100, 150, 200 або 250 мг/л) фіксували час і через певні проміжки часу відбириали проби об'ємом 500 мкл, вносили в кварцову кювету (0,2 мм) і фотометрували в межах 350–600 нм. Температура досліду становила  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Кількість видаленого Cr(VI) визначали за градуювальною кривою, відсоток видалення ( $B \%$ ) Cr(VI) та адсорбцію ( $A$ ) з розчину розраховували за рівняннями [20]

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

$$A = (C_0 - C_p) V/m , \quad (2)$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – початкова та рівноважна концентрації Cr(VI), мг/л, відповідно;  $V$  – об'єм розчину, л,  $m$  – маса адсорбента, г.

Дослідження адсорбції оксіаніонів хрому проводили в статичних умовах.

#### *Методи аналізу*

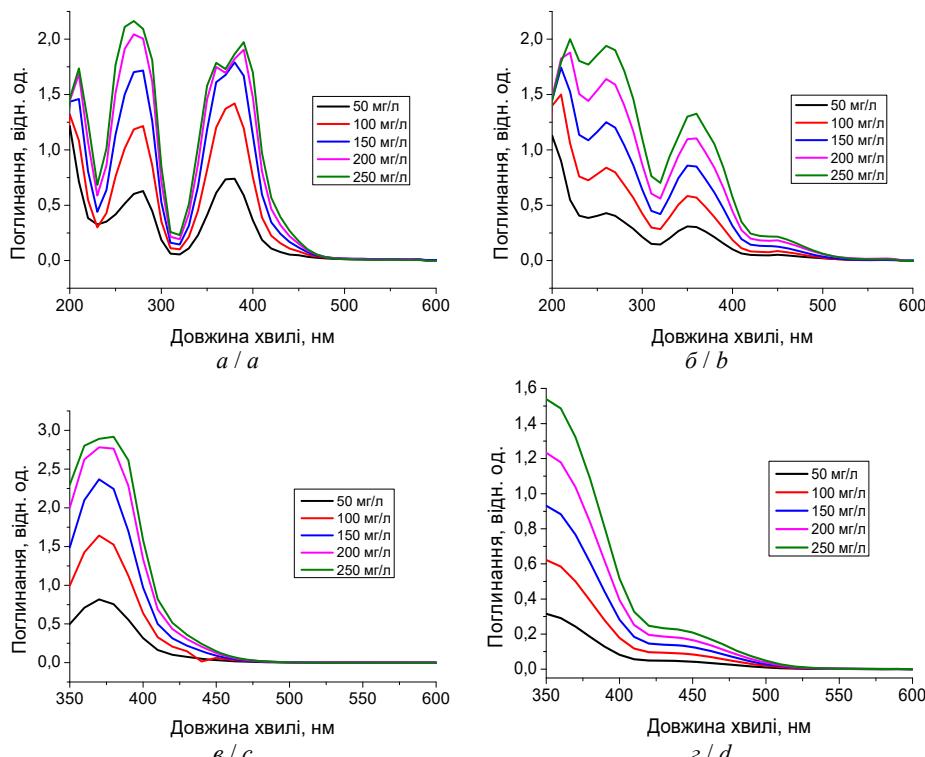
Електронні спектри розчинів записували за допомогою спектрофотометрів «Ulab S 108UV» та «Cadas 100». Діапазон довжин хвиль 200–600 нм та 350–600 нм, роздільна здатність сканування 10 нм.

Структуру, морфологію та розподіл елементів по поверхні адсорбента вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа Tescan VEGA 3, обладнаного

енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізатором X-MaxN<sup>20</sup> Oxford Instruments.

### Результати та обговорення

На рис. 1 зображені електронні спектри (ЕС) водних розчинів хромат ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) та дихромат ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) іонів в межах 200–600 нм та 350–600 нм за концентрації 50–250 мг/л. Як бачимо з рис. 1, а, для спектрів  $\text{CrO}_4^{2-}$  властиві три інтенсивні смуги поглинання за ~200, ~270 та ~370 нм, а для спектрів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  за ~200, ~260 та ~350, а також плече при 450 нм (рис. 1, б). Для аналітичного контролю концентрацій  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в адсорбційних розчинах можна використовувати ЕС в межах 350–500 чи 350–600 нм, відповідно (рис. 1, в і г). Запис спектрів у зазначених діапазонах довжин хвиль необхідний для врахування можливого впливу адсорбента чи зміни концентрації аналіта на поглинання (оптичну густину) розчинів адсорбату, що може призводити до неточних визначень концентрацій аналітів.



**Рис. 1.** Електронні спектри водних розчинів: а, в –  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; б, г –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Концентрації розчинів зазначені на полі рисунків.

**Fig. 1.** Electronic spectra of aqueous solutions: a, c –  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; b, d –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Concentrations of solutions are indicated in the field of the figures.

Залежності поглинання від концентрації водних розчинів  $\text{CrO}_4^{2-}$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  зображені на рис. 2. Як бачимо, інтенсивність поглинання розчинами  $\text{CrO}_4^{2-}$  (рис. 2, а), практично, удвічі більша за інтенсивність поглинання розчинами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (рис. 2, б). Однак лінійна залежність для розчинів  $\text{CrO}_4^{2-}$  простежується тільки до концентрації аналіта, що становить 150 мг/л тоді, як для розчинів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ця залежність строго лінійна в межах концентрацій 0–250 мг/л.

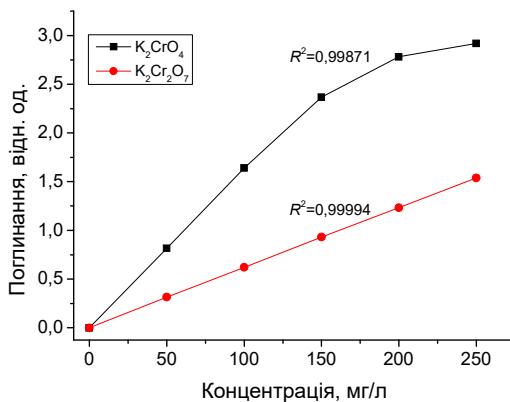


Рис. 2. Градуюальні графіки: а –  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; б –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Залежність інтенсивності поглинання водних розчинів від концентрації.

Fig. 2. Graduation graphs: a –  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; b –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

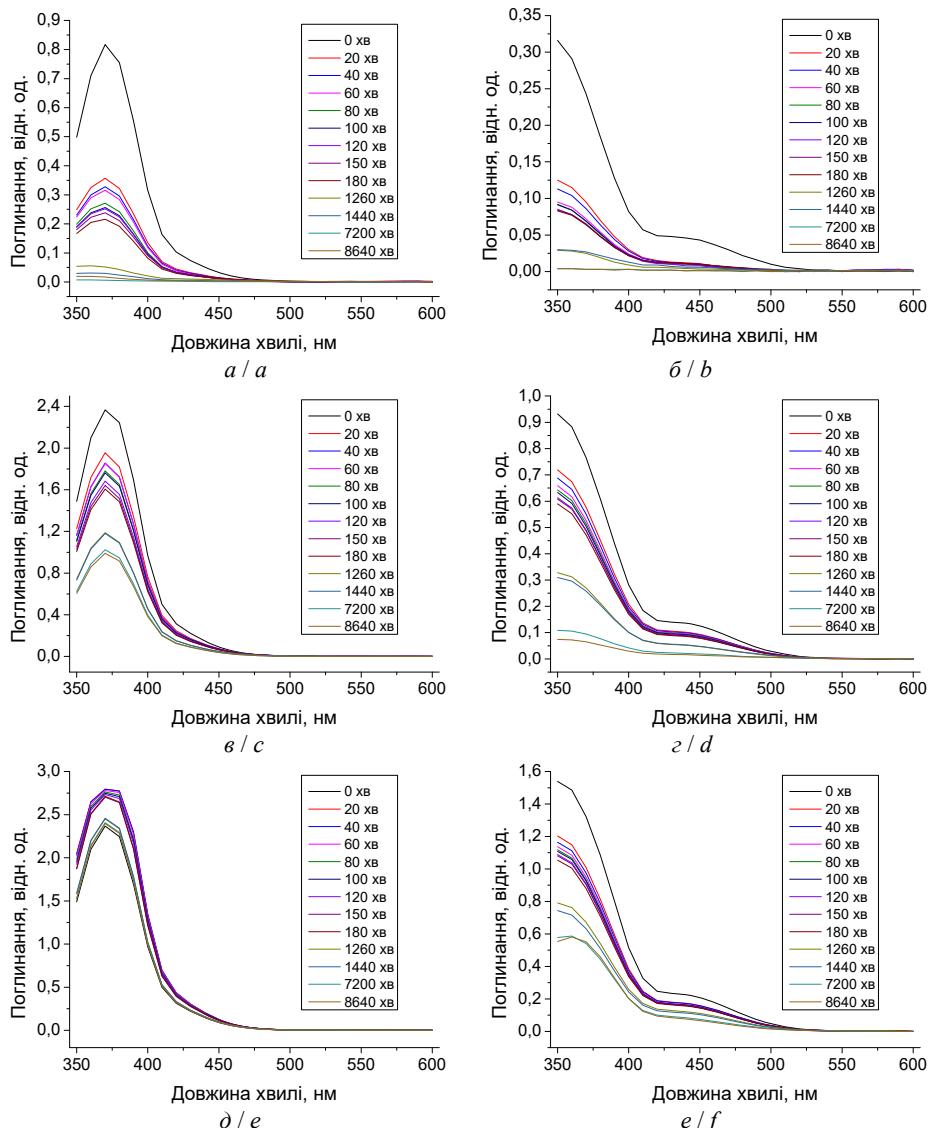
Dependence of the absorption intensity of aqueous solutions on the concentration.

Значення кореляційного коефіцієнта ( $R^2=0,99994$ ) євищим для концентраційної залежності розчинів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , який для ділянки 0–150 мг/л становить  $R^2=0,99871$ .

На рис. 3, як приклад, зображене зміну інтенсивностей смуг електронних спектрів водних розчинів  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  в процесі адсорбції зразком ПАН за pH 5,6–6,0. Із рис. 3 бачимо, що в процесі адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  зразком ПАН із розчинів з початковими концентраціями 50, 150 і 250 мг/л відбувається суттєве зменшення інтенсивностей смуг ЕС упродовж перших 20 хв. Після чого відбувається повільніше зменшення значень інтенсивностей смуг поглинання упродовж тривалого часу дослідження – 8 640 хв без зміни характеру та зміщення смуг поглинання.

На рис. 4 зображені кінетичні криві видалення  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  внаслідок адсорбції зразком поліаніліну. Видалення оксіаніонів із водних розчинів різних концентрацій відбувається швидко упродовж ~20 хв. Зі збільшенням концентрації  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  відсоток видалення упродовж ~20 хв суттєво зменшується, що зумовлено обмеженою кількістю адсорбційних центрів на поверхні ПАН. Видалення  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  із розчинів є найбільш ефективним за концентрації оксіаніонів 50 мг/л і становить майже 100 % стосовно  $\text{CrO}_4^{2-}$  та 97 % стосовно  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (рис. 4).

Основна кількість оксіаніонів поглинається упродовж 1440 хв (24 год), що зумовлено швидкою фізичною (електростатичною) адсорбцією оксіаніонів на поверхні зразка ПАН.



**Рис. 3.** Зміна інтенсивностей смуг поглинання розчинів  $\text{CrO}_4^{2-}$  (*a, e, d*) та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (*b, c, e*) в процесі адсорбції поліаніліном. Концентрації розчинів, мг/л:  
*a, b* – 50; *c, d* – 150; *e, f* – 250.

**Fig. 3.** Changes in the intensities of absorption bands of  $\text{CrO}_4^{2-}$  (*a, c, e*) and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (*b, d, e*) solutions in the process of adsorption with polyaniline. Concentrations of solutions, mg/L:  
*a, b* – 50; *c, d* – 150; *e, f* – 250.

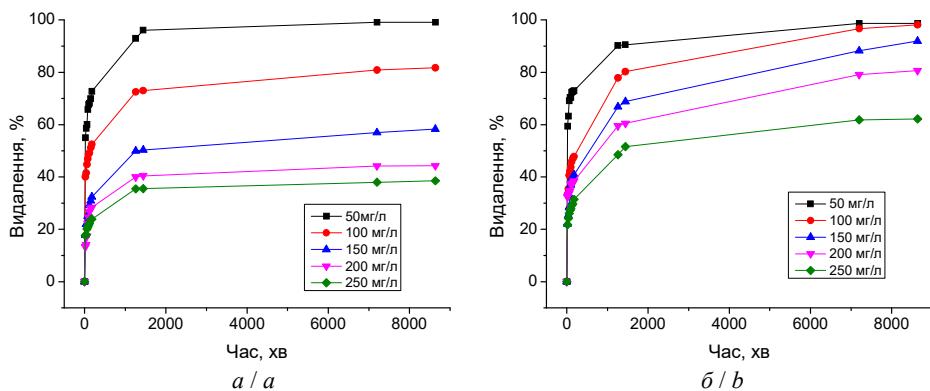


Рис. 4. Кінетичні криві видалення оксіаніонів: *a* – CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; *b* – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> внаслідок адсорбції зразком ПAn. Концентрації розчинів зазначені на полі рисунка.

Fig. 4. Kinetic curves of oxyanion removal: *a* – CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; *b* – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> as a result of adsorption by the PAn sample. Concentrations of solutions are indicated in the field of figures.

Зменшення відсотка видалення оксіаніонів обох типів після початкової стадії, яка триває ~20 хв, зумовлено зменшенням кількості адсорбційних центрів і зменшенням кількості центрів адсорбції. Як бачимо з рис. 4, *a*, за 1440 хв відбувається вихід кінетичних кривих на «плато» насичення адсорбента частинками CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Насичення адсорбента частинками дихромат аніону є більш тривалим процесом (рис. 4, *b*), що може бути зумовлено розміром оксіаніонів Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

На рис. 5 зображені кінетичні криві адсорбції CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> зразком поліаніліну з досліджуваних розчинів. На відміну від значень відсотків видалення, значення величин адсорбції практично вдвічі більше для частинок Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> за концентрацій більших за 50 мг/л (рис. 5, *b*), ніж частинок CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рис. 5, *a*).

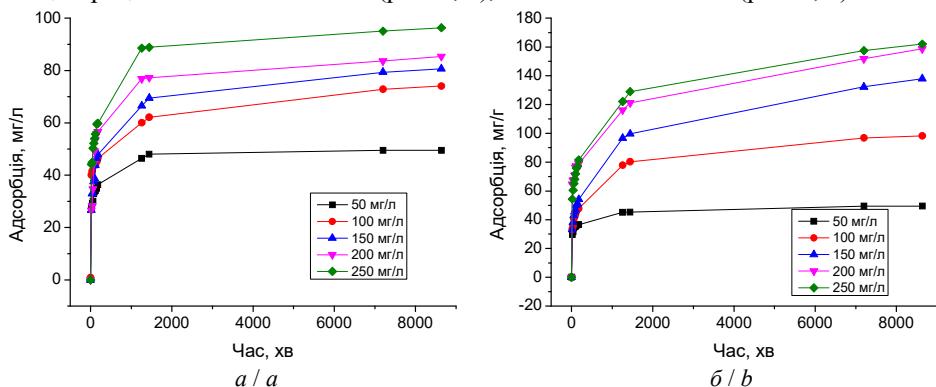
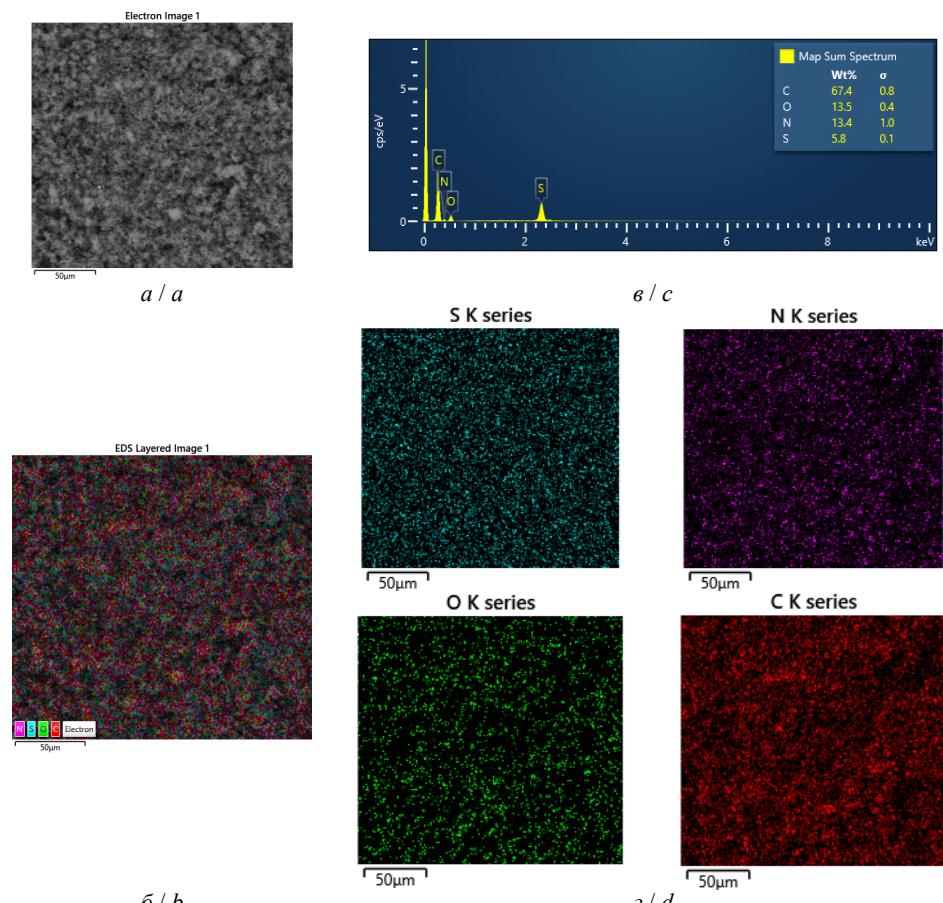


Рис. 5. Кінетичні криві адсорбції оксіаніонів: *a* – CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; *b* – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> зразком ПAn. Концентрації розчинів зазначені на полі рисунка.

Fig. 5. Kinetic curves of adsorption of oxyanions: *a* – CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; *b* – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> PAn sample. Concentrations of solutions are indicated in the field of the figure.

Важливим є той факт, що зміна концентрації визначуваних аніонів не призводить до зміни характеру смуг поглинання, що підтверджує відповідність процесу адсорбції наявних у розчинах оксіаніонів Cr(VI). Простежується тільки зміна інтенсивності смуг, що відповідає зменшенню концентрації аналітів у досліджуваних розчинах завдяки адсорбції поліаніліном.

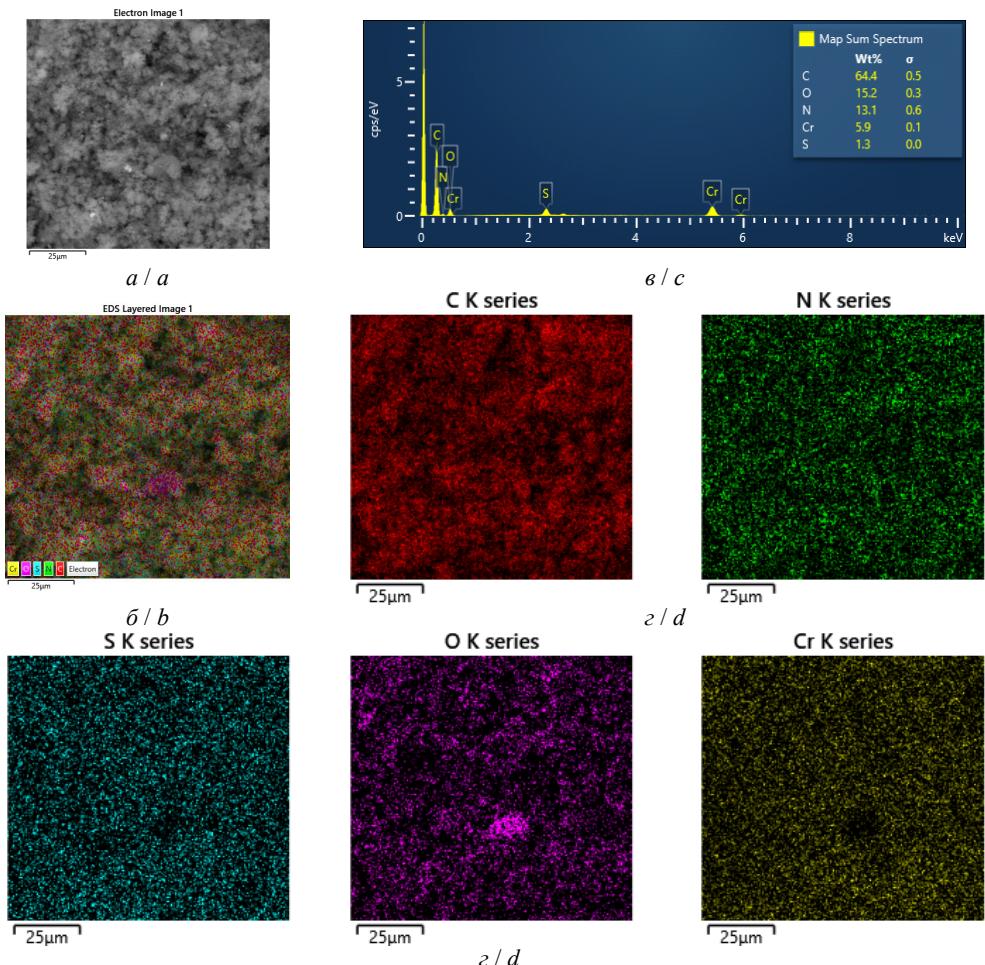
На рис. 6 зображені результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПAn до адсорбції оксіаніонів Cr(VI), а саме  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Як бачимо з рис. 6, основними складовими елементами зразка ПAn є карбон (C), сульфур (S), оксиген (O) і нітроген (N). Сульфур та оксисен, наявні в зразку ПAn, підтверджують його допований сульфатною кислотою стан – емеральдинову сіль.



**Рис. 6.** СЕМ-зображення (a), загальна карта елементів (б), ЕДХ-спектр (в) і карти елементів (г) зразка Пан.

**Fig. 6.** SEM-image (a), general element map (b), EDX-spectrum (c) and element maps (d) of the PAn sample.

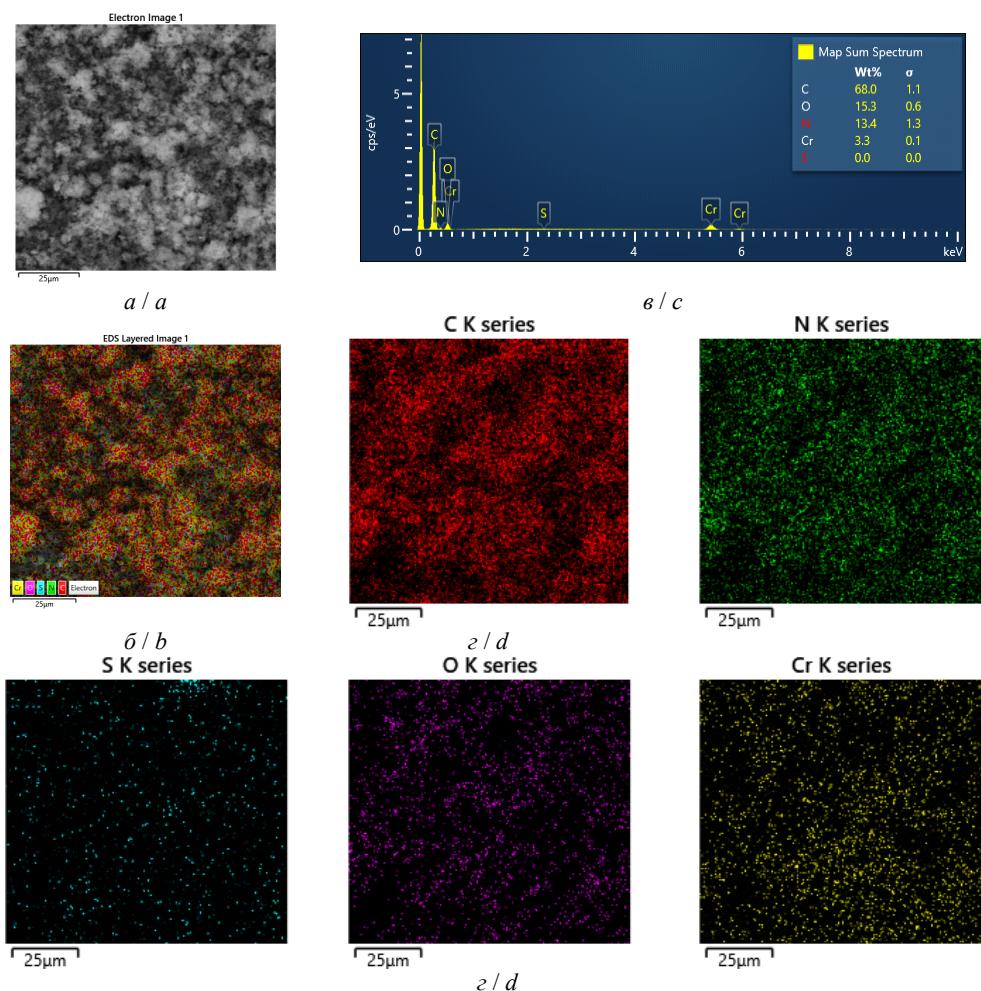
На рис. 7 показано результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПАН після адсорбції оксіаніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  з розчину концентрацією 50 мг/л. Як бачимо з рис. 7, крім елементів властивих зразку ПАН, наявний адсорбований хром.



**Рис. 7.** СЕМ-зображення (а), загальна карта елементів (б), ЕДХ-спектр (с) і карти елементів (д) зразка ПАН після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  із розчину з концентрацією 50 мг/л.

**Fig. 7.** SEM-image (a), general element map (b), EDX-spectrum (c) and element maps (d) of a PAn sample after adsorption of  $\text{CrO}_4^{2-}$  from a solution with a concentration of 50 mg/L.

На рис. 8 зображено результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПАН після адсорбції оксіаніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  з розчину концентрацією 150 мг/л. Окрім елементів властивих зразку ПАН, також наявний адсорбований хром. Однак сульфуру в цьому зразку дуже мало (рис. 8, а та 2), практично слідові кількості.

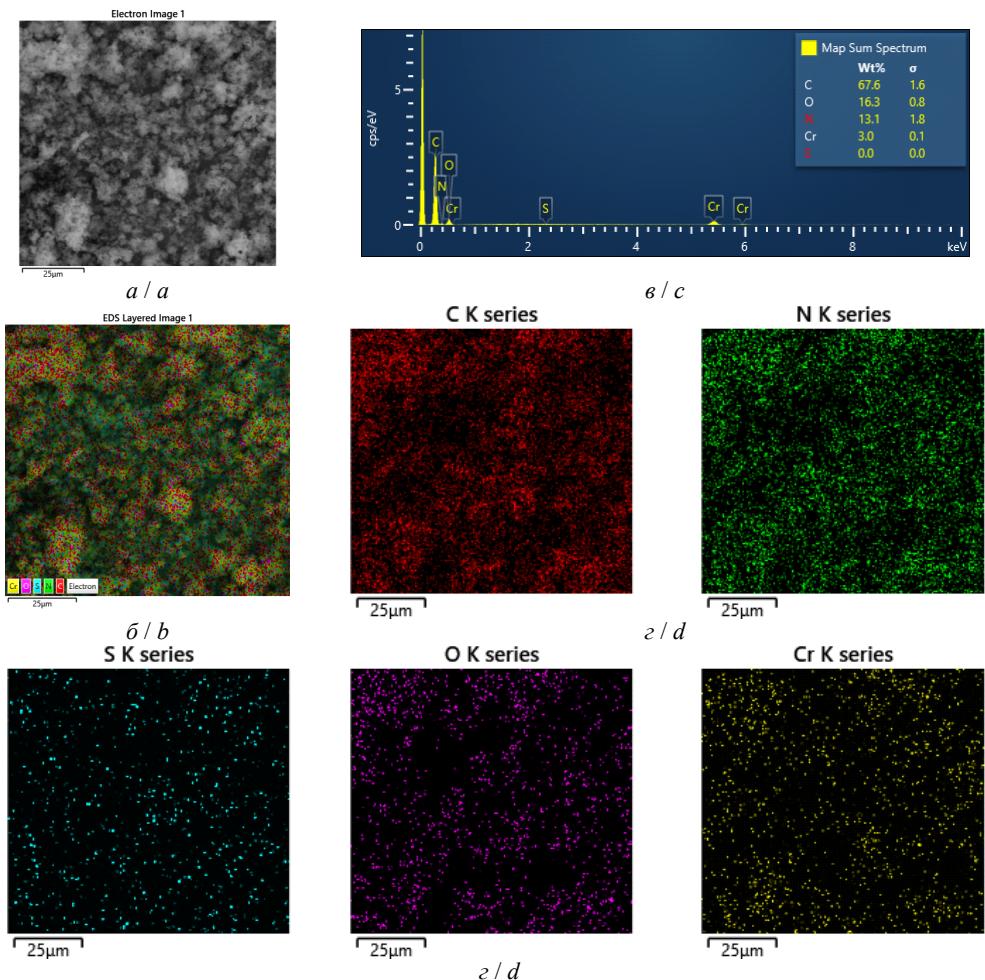


**Рис. 8.** СЕМ-зображення (а), загальна карта елементів (б), ЕДХ-спектр (с) і карти елементів (г) зразка ПAn після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  із розчину з концентрацією 150 мг/л.

**Fig. 8.** SEM-image (a), general element map (b), EDX-spectrum (c) and element maps (d) of a PAn sample after adsorption of  $\text{CrO}_4^{2-}$  from a solution with a concentration of 150 mg/L.

На рис. 9 показано результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПAn після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  з розчину концентрацією 250 мг/л. В цьому випадку у зразку ПAn також наявний адсорбований Cr і слідової кількості S в цьому зразку дуже мало (рис. 9, а та г).

На рис. 10 зображено результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПAn після адсорбції оксіаніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  з розчину концентрацією 50 мг/л. Як бачимо з рис. 10, крім елементів властивих для зразка ПAn, наявний адсорбований Cr в достатньо великий кількості 6,0 % (рис. 10, в та г).



**Рис. 9.** СЕМ-зображення (а), загальна карта елементів (б), ЕДХ-спектр (в) і карти елементів (г) зразка ПАН після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  із розчину з концентрацією 250 мг/л.

**Fig. 9.** SEM-image (a), general element map (b), EDX-spectrum (c) and element maps (d) of a PAh sample after adsorption of  $\text{CrO}_4^{2-}$  from a solution with a concentration of 250 mg/L.

На рис. 11 показано результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПАН після адсорбції оксіаніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  з розчину концентрацією 150 мг/л. Як бачимо з рис. 11, крім основних елементів зразка Пан, також наявний адсорбований Ст у дещо меншій кількості 3,5 % (рис. 11, в та г).

На рис. 12 зображено результати СЕМ-ЕДХ дослідження зразка ПАН після адсорбції оксіаніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  з розчину концентрацією 250 мг/л. Як бачимо з рис. 12, крім основних елементів зразка ПАН, наявний адсорбований Ст в кількості 4,7 % (рис. 12, в та г).

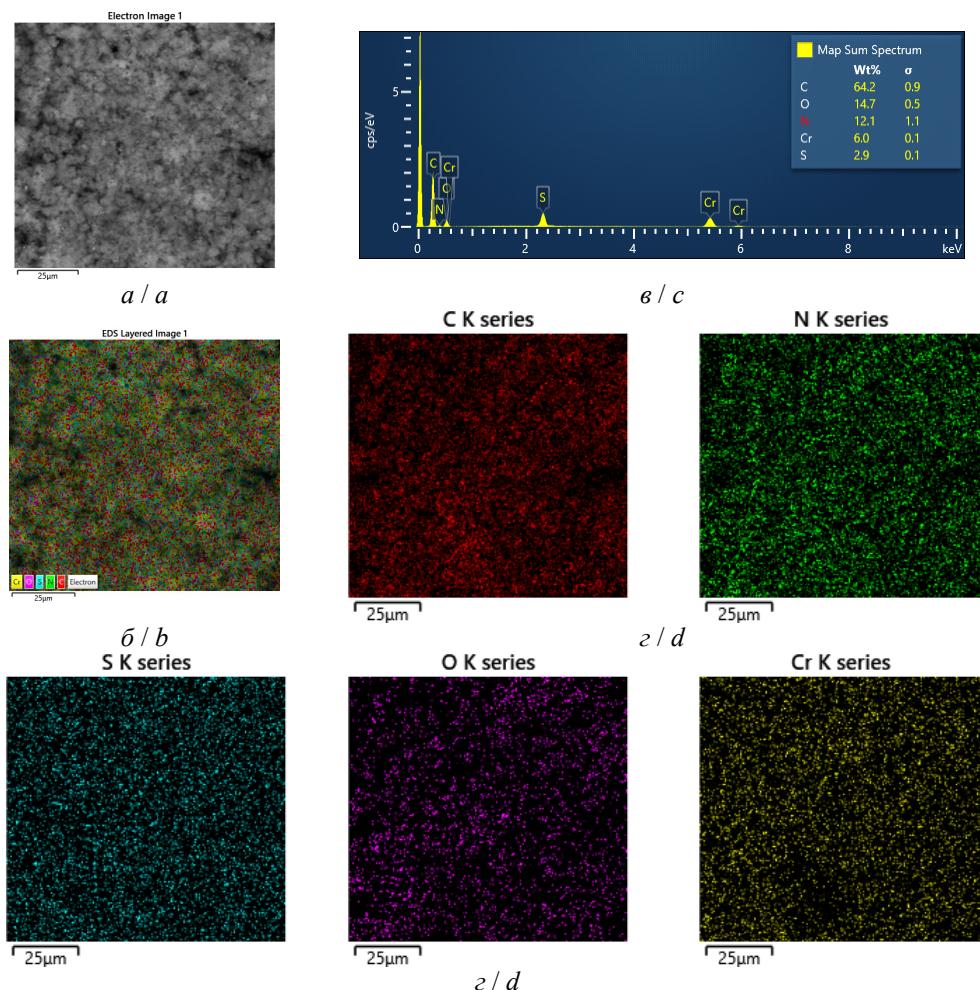


Рис. 10. СЕМ-зображення (*a*), загальна карта елементів (*b*), ЕДХ-спектр (*c*) і карти елементів (*d*) зразка ПАН після адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  із розчину з концентрацією 50 мг/л.

**Fig. 10.** SEM-image (*a*), general element map (*b*), EDX-spectrum (*c*) and element maps (*d*) of a PAn sample after adsorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  from a solution with a concentration of 50 mg/L.

Як бачимо з рис. 6, *a* та рис. 7–12, *a*, зразок поліанілу є заагрегованим у мікрочастинки головно сферичної форми, які складаються з наноагрегатів ПАН. Як і можна було очікувати, вміст основних елементів як от С, О та N є переважаючими вмістами елемента S та адсорбованого Cr. Зі збільшенням концентрації вихідних розчинів зменшується кількість елемента S, який очевидно витісняється з поверхні ПАН і заміщується на оксіаніони Cr з наступним відновленням і хелатуванням макромолекулами ПАН. Під час підготовки до досліджень зразків після адсорбції

їх ретельно промивали дистильованою водою. Як було згадано раніше, у промивних водах немає Cr чи то у вигляді оксіаніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ , чи  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [24, 25].

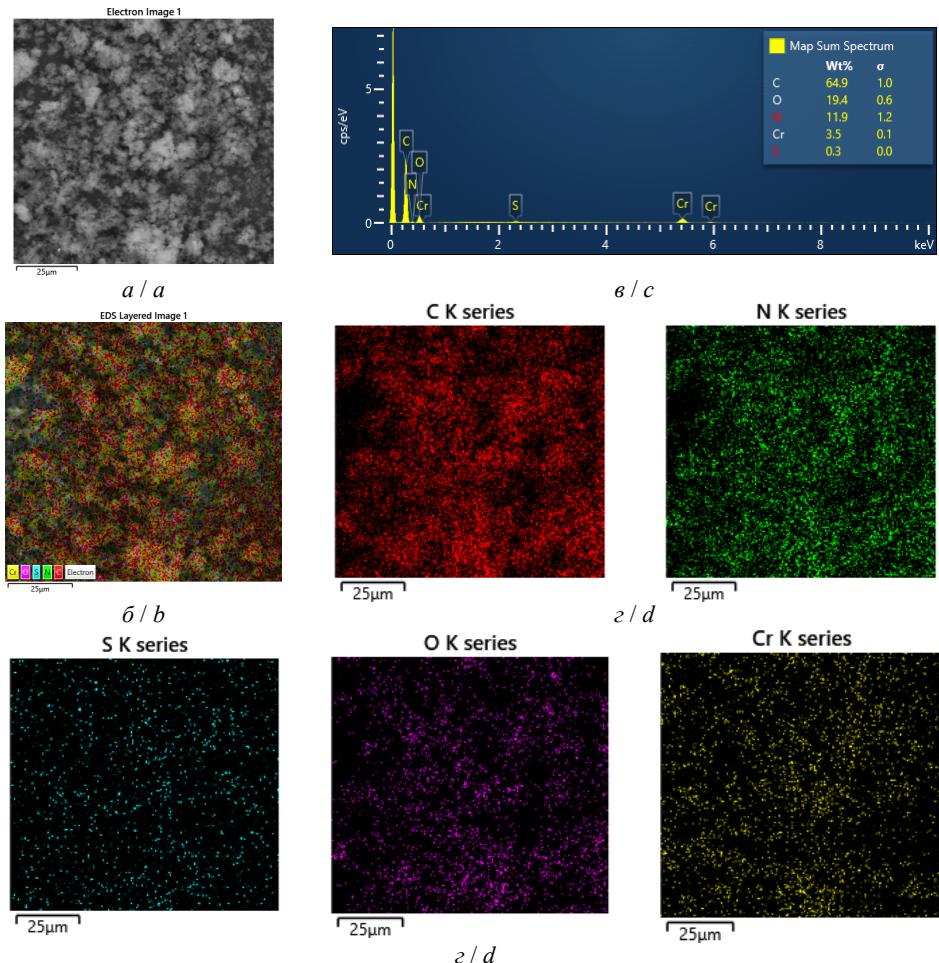


Рис. 11. СЕМ-зображення (a), загальна карта елементів (б), ЕДХ-спектр (c) і карти елементів (d) зразка ПAn після адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  із розчину з концентрацією 150 мг/л.

Fig. 11. SEM-image (a), general element map (b), EDX-spectrum (c) and element maps (d) of a PAn sample after adsorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  from a solution with a concentration of 150 mg/L.

## Висновки

У процесі адсорбційних досліджень підтверджено, що оптичні спектри, а відповідно й оксіаніони  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , не терплять перетворень під впливом адсорбента та зміни їхньої концентрації в процесі адсорбції, крім таких, які зумовлені зменшенням інтенсивності завдяки адсорбції.

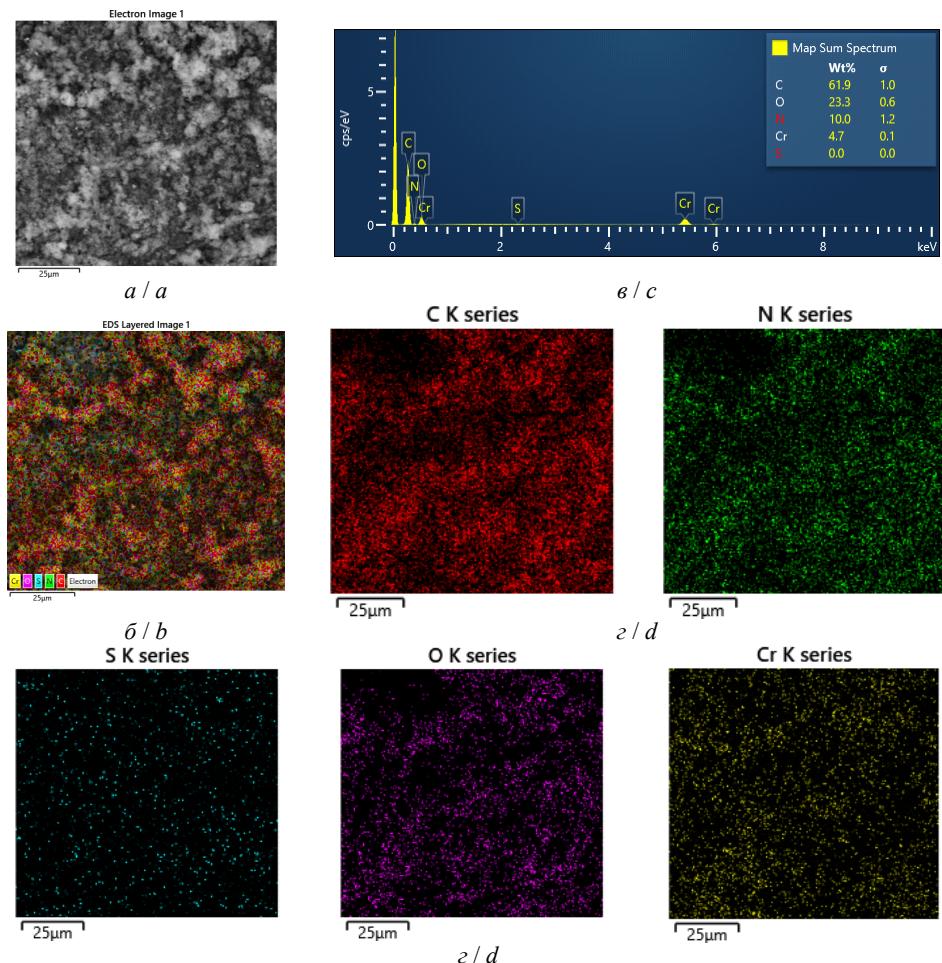


Рис. 12. СЕМ-зображення (*a*), загальна карта елементів (*b*), ЕДХ-спектр (*c*) і карти елементів (*d*) зразка ПAn після адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  із розчином з концентрацією 250 мг/л.

**Fig. 12.** SEM-image (*a*), general element map (*b*), EDX-spectrum (*c*) and element maps (*d*) of a PAn sample after adsorption of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  from a solution with a concentration of 250 mg/L.

З отриманих результатів адсорбційних стосовно Cr(VI) у вигляді  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  досліджень можна стверджувати, що спорідненість аніонів  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  до адсорбента ПAn євищою за спорідненість аніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Відмінність значень у величинах адсорбції може бути зумовлена також і відмінністю у розмірах гідратованих оксіаніонів хрому.

Значення величин адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  зразком ПAn є майже вдвічі меншою за величину адсорбції  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Порівнянням вмістів атомів елементів, зокрема суль-

фуру (S) та оксигену (O), до та після адсорбції з'ясовано, що S замінюється на Cr, а вміст O незначно зростає зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у розчинах.

Дослідження зразків ПАН за допомогою СЕМ-ЕДХ аналізів до та після адсорбції виявили, що морфології зразків різняться. Аналіз ЕДХ-спектрів елементного складу зразків після адсорбції  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  підтверджив, що вони містять, окрім притаманних ПАН елементів, також і хром. Розподіл хімічних елементів на поверхні зразків після адсорбції практично рівномірний, а інтенсивність сигналу на ЕДХ-спектрах, який відповідає хрому, залежить від початкових концентрацій розчинів оксіаніонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

### 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 (Award ID: 1290588).

### 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. Gorni J., Billon G., Noiri 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>.
3. 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>.
4. 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>.
5. 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>.
6. Liu B., Xin Y.-N., Zou J. et al. Removal of Chromium Species by Adsorption: Fundamental Principles, Newly Developed Adsorbents and Future Perspectives. *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 639–668. <https://doi.org/10.3390/molecules28020639>.
7. Zhao W., Huang X., Gong J. et al. Influence of aquifer heterogeneity on Cr(VI) diffusion and removal from groundwater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022. Vol. 29. P. 3918–3929. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15803-4>.
8. Wang J., Zhang K.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>.
9. Wu H., Wang Q., Fei G.T. et al. Preparation of Hollow Polyaniline Micro/Nanospheres and Their Removal Capacity of Cr(VI) from Wastewater. *Nanoscale. Res. Lett.* 2018. Vol. 13(10). P. 401–419. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2815-8>.
10. Zhao Z., Yang Y., Xu L. et al. Amino Acid-Doped Polyaniline Nanotubes as Efficient Adsorbent for Wastewater Treatment. *J. Chem.* 2022. Vol. 5(23). P. 1–12. <https://doi.org/10.1155/2022/2041512>.

11. *Qiu B., Xu C., Su D. et al.* Polyaniline Coating with Various Substrates for Hexavalent Chromium Removal. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 334. P. 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>.
12. *Jain P., Varshney S., Srivastava S.* Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling. *Appl. Water Sci.* 2017. Vol. 7(4). P. 1827–1839. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0356-1>.
13. *Ding J., Pu L., Wang Y. et al.* Adsorption and Reduction of Cr(VI) together with Cr(III) Sequestration by Polyaniline Confined in Pores of Polystyrene Beads. *Environ. Sci. Technol.* 2018. P. 1–29. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02566>.
14. *Li Z., Hong H.* Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162(2–3). P. 1487–1493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.061>.
15. *Zeng Y., Woo H., Lee G., Park J.* Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite. *Desalination.* 2010. Vol. 257(1–3). P. 102–109. <https://doi.org/10.1021/es00052a01710.1016/j.desal.2010.02.039>.
16. *Konradt N., Dillmann S., Becker J. et al.* Removal of Chromium Species from Low-Contaminated Raw Water by Different Drinking Water Treatment Processes. *Water.* 2023. Vol. 15. P. 516. <https://doi.org/10.3390/w15030516>.
17. *Chen J., Hong X., Xie Q. 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>.
18. *Mthombeni N.H., Mbakop S., Rays S.C. et al.* Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: a column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6(4). P. 4008–4017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.038>.
19. *Minisy I.M., Taboubi O., Hromádková J.* One-Step Accelerated Synthesis of Conducting Polymer/Silver Composites and Their Catalytic Reduction of Cr(VI) Ions and p-Nitrophenol. *Polymers.* 2023. Vol. 15(10). P. 2366. <https://doi.org/10.3390/polym15102366>.
20. *Sydorko M.S., Yatsyshyn M.M., Marchuk I.E. et al.* Zeolite/polyaniline composite: synthesis and adsorptive properties regarding Cr(VI) from aqueous solutions. *Polymer J.* 2023. Vol. 45(1). P. 69–78. <https://doi.org/10.15407/polymerj.15.01.069>.
21. *Kohila N., Subramanian P.* Removal of Cr(VI) using polyaniline based Sn(IV), Ce(IV) and Bi(III) iodomolybdate hybrid ion exchangers: Mechanistic and comparative study. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8(5). P. 104376. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104376>.
22. *Dewa L., Tichapondwa S.M., Mhike W.* Adsorption of hexavalent chromium from wastewater using polyaniline-coated microcrystalline cellulose nanocomposites. *RSC Adv.* 2024. Vol. 14. P. 6603–6616. <https://doi.org/10.1039/d3ra08027g>.
23. *Adegoke H.I., AmooAdekola F., Fatoki O.S., Ximba B.J.* Adsorption of Cr(VI) on synthetic hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles of different morphologies. *Korean J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 31(1). P. 142–154. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0204-7>.
24. *Sydorko M., Yatsyshyn M., Zelinskyi A. et al.* Cr(VI) adsorbent based on zeolite and polyaniline. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem.* 2023. Vol. 73. P. 114–135. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.114>.
25. *Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M., Zelinskyi A. et al.* Removal of Cr(VI) by polyaniline and glauconite/polyaniline-sulfatic acid composite. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Vol. 64. P. 290–304. <https://doi.org/10.30970/vch.6401.290>.

## SUMMARY

*Mariia SYDORKO<sup>1</sup>, Solomia PALKA<sup>1</sup>, Mykhaylo YATSYSHYN<sup>1</sup>, Anatoliy ZELINSKIY<sup>1</sup>,  
Natalia DUMANCHUK<sup>2</sup>, Oleksandr TIMOSHUK<sup>1</sup>, Oleksandr RESHETNYAK<sup>1</sup>*

### STUDY OF ADSORPTION OF CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> AND Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> BY POLYANILINE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

<sup>1</sup>*Ivan Franko Lviv National University,  
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: mariia.sydorko@lnu.edu.ua*

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

The optical properties of aqueous solutions of chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions were studied. Optical spectra were used to study the adsorption of chromate CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and dichromate Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ions by a sample of polyaniline (PAn) from aqueous solutions of different concentrations. It was established that the removal and adsorption of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> by the PAn sample depends on the concentration of oxyanions in the initial solutions.

Adsorption studies of PAn sample with respect to oxyanions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> were carried out from solutions with concentrations of 50, 100, 150, 200 and 250 mg/L. Examination of the samples after the adsorption tests revealed that the polyaniline sample retains adsorbed chromium, apparently in the Cr(III) state. The analysis of SEM-images, EDX-spectra and maps of elements proves that the distribution of adsorbed chromium is practically uniform over the surface of the adsorbent, and the intensity of its signal on the elemental maps depends on the initial concentrations of solutions of oxyanions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

Examination of the PAn sample using SEM-EDX spectra before and after adsorption revealed that the morphologies of the samples differ. The analysis of the EDX spectra of the elemental composition of the samples after adsorption of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> confirmed that they contain, in addition to the PAn elements, also chromium. The distribution of chemical elements in the samples after adsorption revealed that they are almost uniformly distributed surfaces, and the intensity of its signal on EDX spectra depends on the initial concentrations of oxyanion solutions CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

The value of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption by the PAn sample is almost twice as small as the value of Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> adsorption. By comparing the contents of atoms of elements, in particular sulfur (S) and oxygen (O), before and after adsorption, it was found that S is replaced by Cr, and the content of O slightly increases with an increase in the initial concentration of Cr(VI) in the solutions.

**Keywords:** chromate, dichromate anions, polyaniline, adsorption.

Стаття надійшла: 17.08.2024.  
Після доопрацювання: 18.09.2024.  
Прийнята до друку: 04.10.2024.