

КОМПОЗИТ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, ЯК АДСОРБЕНТ Cr(VI) ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Сидорко М.С.¹, Яцишин М.М.¹, Думанчук Н.Я.², Решетняк О.В.¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, sydorkomaria98@gmail.com

²Львівський медичний університет, Львів, Україна

Оксіаніон Cr(VI) за токсичністю впливу на людський організм є п'ятим серед потенційно токсичних елементів і є канцерогенною речовиною № 1 [1]. Вміст Cr(VI) у стічних водах згідно міжнародних норм не повинен перевищувати $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ тоді, як у питній воді концентрація Cr(VI) повинна бути менше $0,05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [2]. Для видалення Cr(VI) із вод різного походження та призначення використовують велику кількість різних методів. Однак найефективнішим є адсорбційний метод. Серед адсорбентів широкий перелік речовин і до них також належать природні та синтетичні нітрогеновмісні полімери [3]. Серед синтетичних полімерів чільне місце посідає поліанілін (ПАН) який використовують як у "чистому" виді [4], так і у складі композитів для видалення Cr(VI), Cr(III) та інших важких металів (ВМ) із різних вод [5]. Як компоненти композитних адсорбентів із ПАН використовують природні мінерали (ПМ) та мінеральні глини (МГ) [6]. Аміно- ($-\text{NH}-$) та іміно- ($-\text{N}=\text{}$) групи макромолекул ПАН завдяки наявності електронної пари атомів нітрогену є активними адсорбційними центрами ВМ. Цінною властивістю ПАН є його здатність змінювати форми-стани під дією різних чинників [4–6], а також простота синтезу та можливість отримання мікро- та наночастинок з різною морфологією. Надра України багаті на різні ПМ та МГ, однак вони не досліджені як компоненти композитних матеріалів із ПАН і не використовуються як адсорбенти для очистки вод. Природні мінерали та мінеральні глини не володіють високою ефективністю видалення та високими адсорбційними ємностями стосовно ВМ та Cr(VI). Однак вони можуть слугувати ефективними матрицями-носіями для закріплення на їхній поверхні мікро- та наночастинок ПАН.

Нами матрицею-носієм поліаніліну, використано глауконіт (Гл) із родовища Адамівське-2, Хмельницької обл. Глауконіт є цінним ПМ завдяки наявності в його складі іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} [7]. Використання Гл для синтезу композитів з ПАН може бути ефективним та бажаним для функціонування адсорбенту Гл/ПАН для видалення оксіаніонів Cr(VI). Зразки ПАН та композита глауконіт/поліанілін (Гл/ПАН) синтезували за методиками [6]. Відповідно підготовні зразки використовували для видалення оксіаніонів Cr(VI) із модельних водних розчинів з високими концентраціями Cr(VI), а саме 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л. Видалення та адсорбцію полютанта досліджували за методиками описаними в праці [8]. Слід зазначити, що до розчинів Cr(VI) спеціально не вводили кислоти. Фізико-хімічні та адсорбційні властивості зразка Гл/ПАН порівнювали з подібними властивостями зразка ПАН.

На рис. 1 зображені кінетичні криві видалення Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН. Відсоток видалення полютанта зразком ПАН залежить від початкових концентрацій оксіаніона. За 1 400 хв видалення за концентрації Cr(VI) 100 мг/л досягає ~99–100 %, а за концентрації 500 мг/л – 94–95 %.

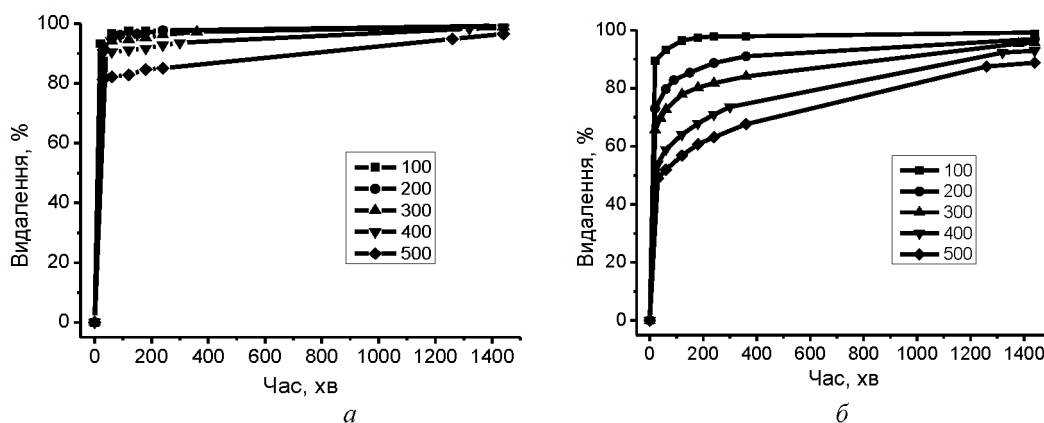


Рис. 1 Кінетика видалення Cr(VI) зразками: *а* – ПАН; *б* – Гл/ПАН з розчинів різної концентрації, мг/л (наведені у вставці на полі рис. 1)

На рис. 2 зображено кінетичні криві адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН. Як бачимо з рис. 1 і 2, характер зміни кінетики видалення та адсорбції Cr(VI) композитом Гл/ПАН носить відмінний характер від кінетики видалення та адсорбції зразком ПАН. Адсорбційні ємності зразків ПАН та Гл/ПАН є практично співмірними, що очевидно зумовлено характером шару поліаніліну на поверхні дисперсних частинок глауконіту. Слід зазначити, що співвідношення глауконіта та аніліну (АН), взятих для синтезу композита Гл/ПАН становить 1 : 1 (г : г). Результатами гравіметричного аналізу підтверджено, що співвідношення Гл : ПАН в композиті становить ~1 : 1.

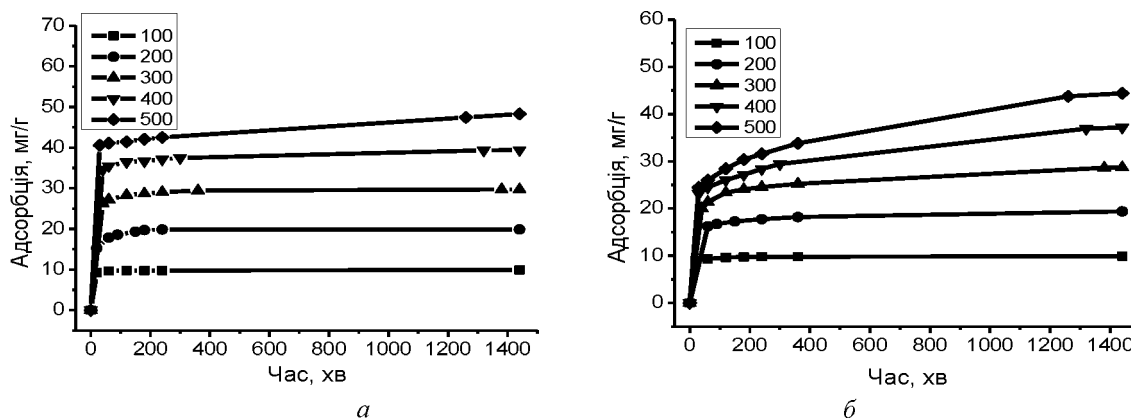


Рис. 2 Кінетика адсорбції Cr(VI) зразками: *а* – ПАН; *б* – Гл/ПАН за різних початкових концентрацій, мг/л (наведені у вставці на полі рис. 2)

Кінетику адсорбції Cr(VI) зразками ПАН та Гл/ПАН проаналізовано з використанням рівнянь псевдо-першого та псевдо-другого кінетичних порядків, а процес адсорбції ми спробували описати за допомогою ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. Кінетика адсорбції краще відповідає псевдо-другому кінетичному порядку ($R^2 = 0,999$), а адсорбцію краще описує модель ізотерми Ленгмюра ($R^2 = 0,997$).

За результатами адсорбційних досліджень встановлено, що завдяки нанесенню *in situ* поліаніліну на порошкоподібний глауконіт вдається більш ефективно використати основний компонент адсорбента – поліанілін. Очевидно, що підбором оптимального співвідношення Гл : Ан можна досягнути високих адсорбційних ємностей композитів без застосування дорогих процедур підготовки та синтезу адсорбентів із доступних природних мінералів чи мінеральних глин та поліаніліну.

1. Wang Y., Su H., Gu Y. Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update. A review // *Onco Targets Ther.* –2017. –10. –P. 4065-4079.
2. WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, World Health Organization. Geneva.–2011.
3. Yuan X., Li J. et al. Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium(Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials // *Polymers.* –2023. –15. –P. 388.
4. Zhao Z., Yang Y., Xu L. et al. Amino Acid-Doped Polyaniline Nanotubes as Efficient Adsorbent for Wastewater Treatment // *J. Chem.* –2022. –5, Is. 23.–P. 1-12.
5. Zhou T.Z., Li C.P., Jin H.L. et al. Effective adsorption/reduction of Cr(VI) oxyanion by halloysite@polyaniline hybrid nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – 9, Is.7. – P. 6030–6043.
6. Сидорко М., Нестерівська С., Яцишин М. та ін. Адсорбція Cr(VI) поліаніліном та композитом цеоліт/поліанілін-сульфатнакислота // *Вісник Львів. ун-ту, Сер. хім.* – 2022. – 63. – С. 314–336.
7. Yatsyshyn M., Saldan I., Milanese C. et al. Properties of Glauconite/Polyaniline Composite Prepared in Aqueous Solution of Citric Acid // *J. Polym. Environ.* – 2016. – V. 24. – P. 196–205.
8. Сидорко М.С., Яцишин М.М., Марчук І.Є. та ін. Композит цеоліт/поліанілін: синтез та адсорбційні властивості стосовно Cr(VI) із водних розчинів // *Полім. журн.* – 2023. – 45, № 1. – С. 69–78.