

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД Cr(VI) КОМПОЗИТОМ ГЛАУКОНІТ/ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗОВАНИМ У 1,0 М РОЗЧИНІ H₂SO₄

Сидорко М., Нестерівська С., Яцишин М., Зелінський А., Решетняк О.

¹*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, Львів, Україна
sydorkomaria98@gmail.com*

Шкідливий вплив оксіаніону Cr(VI) на живі організми відомий принаймні вже не менше 60 років. За токсичністю впливу на людський організм Cr(VI) є п'ятим серед токсичних елементів і є першим серед канцерогенних речовин [1]. Згідно міжнародних норм вміст Cr(VI) у стічних водах не повинен перевищувати 0,1 мг·л⁻¹ тоді, як у питній воді його вміст повинен бути менше 0,05 мг·л⁻¹ [2]. Для очищення вод різного походження та призначення від Cr(VI) розроблено та використовують велику кількість різних методів, найефективнішим з яких є адсорбційний метод [3]. Адсорбентами Cr(VI) є широкий перелік речовин, до яких також належать природні та синтетичні нітрогенвмісні (N-вмісні) полімери [3]. Серед синтетичних N-вмісних полімерів чільне місце посідає поліанілін (ПАН), який добре підходить для видалення Cr(VI), Cr(III) та інших важких металів (ВМ) із вод різної природи [4, 5]. Для створення композитних адсорбентів із ПАН використовують природні мінерали (ПМ) та мінеральні глини (МГ) [5, 6]. Аміно- (–NH–) та іміно- (–N=) групи макромолекул ПАН завдяки наявності електронної пари атомів нітрогену є активними адсорбційними центрами ВМ. Цінною властивістю ПАН є його здатність до швидкої зміни (перемикання) форм-станів під дією різних чинників [4–6], а також простота синтезу та можливість отримання частинок з різною морфологією [7]. В протонізованому стані аміно- (–N⁺H) та іміно- (–N⁺=) групи макромолекул ПАН, стають активними адсорбційними центрами оксіаніонів Cr(VI). Для ПМ та МГ не властиві високі ефективність видалення та адсорбційні ємності стосовно ВМ та Cr(VI). Однак вони можуть слугувати матрицями-носіями для закріплення на їхній поверхні мікро- та наночастинок ПАН, а іноді сприяти синергічному ефекту посилюючи адсорбційні процеси.

Для синтезу композита використано глауконіт (Гл) із родовища Адамівське-2, Хмельницької обл., який є цінним мінералом завдяки наявності в його складі іонів Fe²⁺ та Fe³⁺. Синтезований за простою методикою [6] зразок Гл/ПАН, використовували для видалення оксіаніонів Cr(VI) із модельних водних розчинів із високими концентраціями Cr(VI), а саме 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л. Видалення Cr(VI) досліджували за методикою описаною в праці [6]. Слід зазначити, що розчини адсорбтиву спеціально не підкислювали.

Морфологію зразка адсорбента після видалення Cr(VI) та енергодисперсійний X-променевий мікроаналіз (ЕДХ-спектри) вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа TESCAN VEGA3. X-променево-флуоресцентний аналіз (X-ПФА) розчинів та зразків Гл/ПАН після адсорбції проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Дослідження зміни концентрації розчинів в процесі видалення проводили за допомогою спектрофотометра Cadas-100 за смугою поглинання електронного спектра за 350 нм, який записували в межах 350–600 нм із кроком 10 нм [6]. Температура дослідів становила 20±1 °С. Кількість видаленого Cr(VI) визначали за

градувальною кривою, а відсоток видалення ($B \%$) Cr(VI) з розчину розраховували за рівнянням [6]:

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

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

За результатами термогравіметричного аналізу встановлено, що співвідношення Гл : ПАН становить $\sim 1 : 1$ (г/г).

На рис. 1 зображені кінетичні криві видалення Cr(VI) зразком Гл/ПАН упродовж тривалого часу 4 500 хв та впродовж часу 1 440 хв із розчинів різних початкових концентрацій. Як бачимо з рис. 1 *а*, відсоток видалення поллютанта практично не залежить від початкових концентрацій оксіаніона Cr(VI) і за час 4 000 хв становить 99,5 % ($C_0 = 100$ мг/л) і 98,7 % ($C_0 = 500$ мг/л). На кінетичних кривих простежується відмінність, зумовлена різними початковими концентраціями, в досягненні значення видаленого Cr(VI) за час 20 хв. За 1 400 хв видалення за концентрації Cr(VI) 100 мг/л досягає 99,1–99,6 %, а за концентрації 500 мг/л – 94,2–95,1 % (рис. 1, *б*).

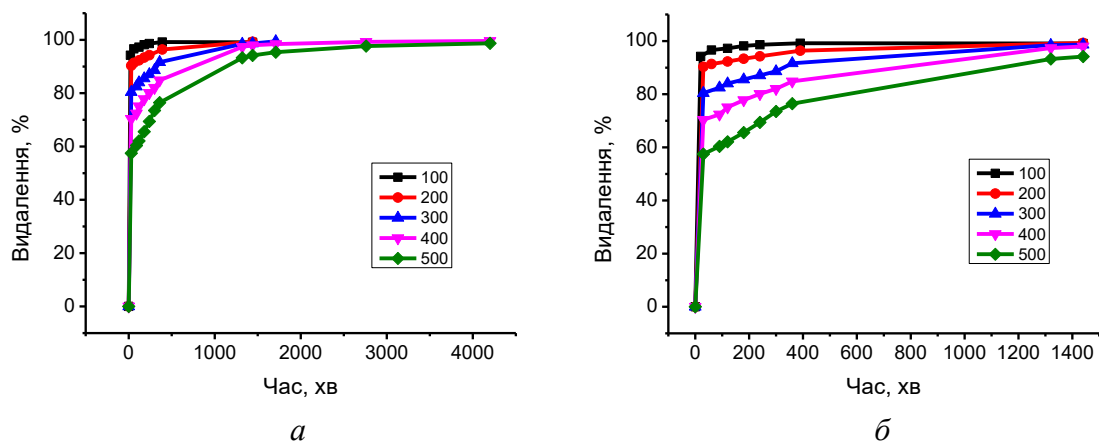


Рис. 1. Кінетика видалення Cr(VI) зразком Гл/ПАН з розчинів різної концентрації, мг/л: *а* – впродовж тривалого часу; *б* – упродовж короткого часу. (Концентрації наведені у вставці на полі рис. 1)

На рис. 2 наведено, як приклад, СЕМ-зображення композита Гл/ПАН, електронну карту елементів та значення масових часток виявлених елементів після адсорбції Cr(VI) із водного розчину з вихідною концентрацією 300 мг/л.

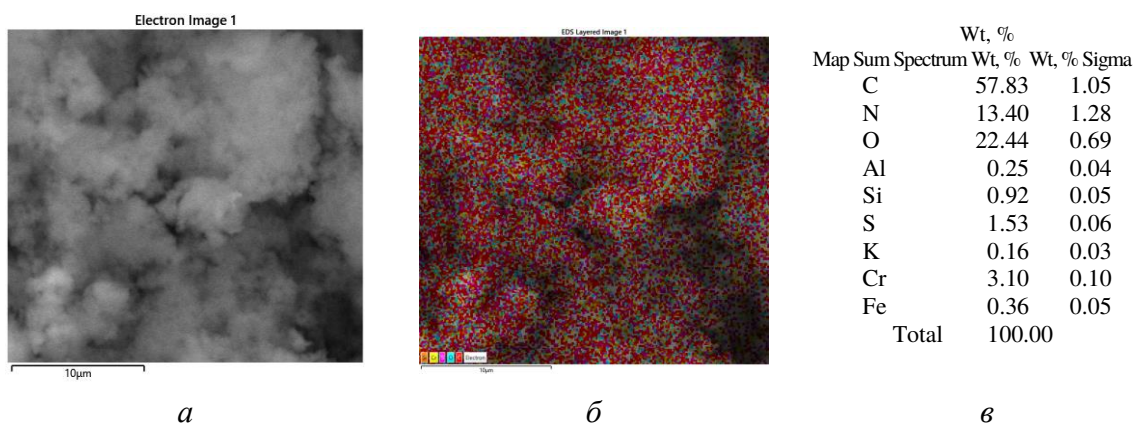


Рис. 2. СЕМ-зображення композита Гл/ПАН – (*а*), електронна карта елементів цього зразка – (*б*) та масові частки елементів – (*в*) після адсорбції Cr(VI) із водного розчину з вихідною концентрацією 300 мг/л

Зразок Гл/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) та хемосорбції утворених іонів Cr(III) перебуває у стані розрихлених глобул (рис. 2, а). Як бачимо з рис. 2, б, на поверхні композита виявлено окрім інших елементів сульфур (S), хром (Cr) та калій (K). Сульфур як допант, а хром та калій як адсорбовані з розчину $K_2Cr_2O_7$. Оксиген входить як в склад Гл та SO_4^{2-} , так і привнесений в результаті адсорбції оксіаніона $Cr_2O_7^{2-}$. Дослідження за допомогою Х-ПФА аналізу розчинів після очищення від хрому, а також промитих і висушених зразків композита Гл/ПАН після видалення Cr(VI), показали повну відсутність хрому у розчинах та його наявність у зразку адсорбента (рис. 2, б, в). У розчинах адсорбтиву наявні малі кількості сульфору та сліди калію. Наявність хрому, очевидно, у формі Cr(III) у зразку Гл/ПАН після адсорбції, зумовлена його зв'язуванням шляхом хемосорбції макромолекулами ПАН після відновлення Cr(VI) поліаніліном.

За результатами досліджень по очищенню води від хрому встановлено, що завдяки нанесенню *in situ* поліаніліну на порошкоподібний глауконіт в процесі одностадійного синтезу, вдається більш ефективно проводити очищення води від оксіаніонів Cr(VI) та утворюваного Cr(III) шляхом формування на частинках дисперсного глауконіта тонких шарів поліаніліну.

Такий підхід дає можливість більш ефективно та раціонально використовувати поліанілін як основний компонент адсорбента. Підбором оптимального співвідношення компонентів Гл: Ан в процесі синтезу композитів Гл/ПАН можна досягнути високої ефективності очищення води від Cr(VI) за допомогою композитів з доступних природних мінералів чи мінеральних глин та поліаніліну без застосування дорогих та тривалих процедур підготовки і проведення синтезу адсорбентів.

Література:

1. Wang Y., Su H., Gu Y. Carcinogenicity of chromium and chemoprevention: a brief update. A review // *OncoTargets 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., Luo L. [et al.]. Advances in Sorptive Removal of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) in Aqueous Solutions Using Polymeric Materials // *Polymers.* – 2023. – V. 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. – V. 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. – V. 9, Is.7. – P. 6030–6043.
6. 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. – Т. 45, № 1. – С. 69–78.
7. Samadi A., Xie M., Li J. [et al.]. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review // *Chem. Eng. J.* – 2021. – V. 418. – P. 129425.