

УДК УДК 544.023.2:722.5: 547. 551

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.114>

**Марія СИДОРКО, Михайло ЯЦИШИН, Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ,
Соломія НЕСТЕРІВСЬКА, Олександр РЕШЕТНЯК**

АДСОРБЕНТ Cr(VI) НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ ТА ПОЛІАНІЛІНУ

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

Досліджено зразки цеоліту (Цт), поліаніліну (ПАН) та композита цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН), за приблизного масового співвідношення компонентів 1 : 1, до та після процесу адсорбції Cr(VI) на цих зразках із модельних водних розчинів. Дослідження зразків адсорбентів проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), X-променевої енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС), картографування хімічних елементів (КЕ) та X-променевого флуоресцентного аналізу (ХПФ).

Дослідження як індивідуальних зразків Цт та ПАН, так і композита Цт/ПАН виявили, що морфологія поверхні адсорбентів є шорсткою та неоднорідною, і її формують частинки різного розміру та форми з деякими порожнинами. ЕДС аналіз елементного складу зразків підтвердив, що вони містять хімічні елементи, які притаманні цим речовинам. Аналіз карт розподілу елементів у зразках виявив, що вони практично рівномірно розподілені по їхній поверхні. При цьому дисперсні частинки цеоліту покриті поліаніліном, що відбувається у процесі синтезу композиту in situ у водних розчинах сульфатної кислоти.

Адсорбційні дослідження зразка Цт/ПАН стосовно оксіаніонів Cr(VI) проведено в широких концентраційних межах, а саме 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л. Дослідження зразків після проведення адсорбційних випробувань виявили, що композит цеоліт/поліанілін утримує адсорбований хром, очевидно у стані Cr(III). Аналіз СЕМ-зображень, ЕДС-спектрів і карт елементів засвідчує, що розподіл адсорбованого хрому є практично рівномірним по поверхні адсорбента, а інтенсивність його сигналу на елементних картах залежить від початкових концентрацій розчинів оксіаніона Cr(VI).

Порівнянням вмістів атомів елементів, зокрема сульфуру (S) та кисню (O), до та після адсорбції з'ясовано, що сульфур не замінюється на хром, а вміст кисню незначно зростає зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у розчинах. Подібно до вмісту хрому змінюється і вміст калію (K), який перебував у адсорбційному розчині в складі сполуки $K_2Cr_2O_7$ і очевидно також адсорбується зразком Цт/ПАН. Адсорбований стан Cr та K підтверджено також X-променевим флуоресцентним аналізом промитих і висушених зразків композита Цт/ПАН по завершенню процесу адсорбції.

Ключові слова: цеоліт, поліанілін, цеоліт/поліанілін, хром, адсорбція.

Вступ

Синтези, дослідження фізико-хімічних властивостей і можливості застосування електропровідних полімерів (ЕПП) залишаються актуальними завданнями для

значної наукової спільноти. Серед ЕПП чільне місце за кількістю публікацій присвячених дослідженням та пошуку різноманітного застосування посідає поліанілін (ПАН) [1]. Якщо в 2011 році про ПАН згадувалося у 24 000 публікаціях, у 2016 – 1 250 000, то у 2023 – ця кількість становить 10 900 000 згадувань. Значно від ПАН відстає поліпірол, згадка про який становить 706 000. Така значна увага до ПАН зумовлена його фізико-хімічними властивостями, які застосовують у різних галузях сучасних технологій [2]. Поліанілін є впорядкованою спряженою системою молекулярного мономера аніліна, пов'язаних між собою за принципом “голова до хвоста”. Структурну формулу ПАН зазвичай подають як $[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N-)]_{1-y}$, в якій B – бензенoїдний, Q – хіноїдний цикли, y – ступінь окиснення, а x – число елементарних ланок у макромолекулі [3, 4]. Значення y і x залежать від умов синтезу і можуть бути різними: коли $y = 1$, утворений ПАН відповідає відновленому стану – лейкоемеральдину (ЛЕМ); $y = 0,5$ – наполовину окисненому стану – емеральдину (Ем), і $y = 0$ повністю окисненому стану – перніграніліну (ПНАн) [2–4]. Наведені вище три основні форми-стани є ідеалізованими формами-станами поліаніліну. Найбільш стабільними формами-станами ПАН є емеральдинова основа (ЕМО) та емеральдинова сіль (ЕМС) – електропровідна форма ПАН, утворена в процесі синтезу, або шляхом обробки кислотою ЕМО. Фізико-хімічні властивості, якими є цінний ПАН, значною мірою залежать від ступеня окиснення, особливо його адсорбційні властивості стосовно важких металів (ВМ), серед яких і хром зі ступенем окиснення +6 (Cr(VI)) [5]. Електронна пара атомів нітрогену аміно- ($-NH-$) та іміно- ($-N=$) груп у макромолекулах ПАН робить ці групи хорошими адсорбційними центрами для електростатичної адсорбції різних катіонів, зокрема ВМ [6], а за умов протонізації і аніонів, наприклад, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ [7]. Для поліаніліну властива простота та різноманітність способів синтезу, а також різноманітність морфологій, отримуваних мікро- та наночастинок [2, 5]. Форми-стани ПАН зі ступенями окиснення $y = 1$ та $y = 0,5$, як от ЛЕМ та Ем, відповідно, є ефективними адсорбентами Cr(VI) [5, 8].

Значна перевага ПАН над іншими ЕПП як адсорбента ВМ зумовлена певними технічними перевагами, такими як доступність і низька вартість мономера, простота отримання, гарна стабільність у різних середовищах і найважливіше це оборотна окисно-відновна поведінка. Амінні та імінні функціональні групи в макромолекулах ПАН можуть хелатувати йони ВМ, адсорбувати частинки оксіаніонів ВМ, наприклад, Cr(VI) і демонструвати здатність до їхнього відновлення [9]. З усіх ВМ хром відомий як один із шістнадцяти основних токсичних забруднювачів, які мають шкідливий вплив на здоров'я людини [5–9]. Отримуваний в процесі хімічного окиснення аніліну, поліанілін є порошкоподібним полімером різного ступеня дисперсності і, відповідно, з різною морфологією частинок [2, 5]. Використання чистого ПАН, особливо нанорозмірного масштабу, як адсорбента Cr(VI) є проблемним через падіння тиску у разі протікання через нього забрудненої води, що значно сповільнює процес очищення [10]. Нанесення ПАН на матеріали різної природи, форми та розмірів, використовуючи метод *in situ* окиснення аніліну, за наявності в реакційному середовищі цих матеріалів [11, 12] поліпшує сорбційну ефективність ПАН [5]. Серед таких матеріалів широкий перелік природних мінералів (ПМ) [12], серед яких важливе місце посідає цеоліт [13].

Цеоліт (Цт) – природний алюмосилкат, основними конструктивними складовими якого є тривимірні кристалічні структури тетраєдрів кремнію $[SiO_4]^{4-}$ та

алюмінію $[AlO_4]^{5-}$, об'єднані атомами кисню та пронизані нанорозмірними каналами, заповненими катіонами, зазвичай ІА або ІІА групи, які досить легко можуть обмінюватись з іншими катіонами. Вода й інші молекули проникаючи через канали в структурі Цт, забезпечують іонний обмін і оборотну гідратацію [14]. Поверхня Цт і канали пор містять велику кількість гідроксильних ($-OH$) груп. Цеоліт володіє високою хімічною та термічною стабільністю, механічною міцністю та іншими цінними властивостями. Варто зауважити, що природні цеоліти містять різні домішки, наприклад, SiO_2 (в значній кількості), Fe_2O_3 , TiO_2 тощо. Цеоліти вже давно популярні як адсорбенти різних поллютантів, важливими серед яких є важкі метали [15, 16]. Найпоширенішим адсорбентом ВМ і Cr(VI), зокрема із вод різної природи, серед цеолітів є кліноптилоліт [14, 16–18]. Однак адсорбційна ємність кліноптилоліту як і інших цеолітів стосовно ВМ є невисокою, кілька мг/г [14, 16, 17, 19]. Однак адсорбційна ємність, активованого лугом Кл, стосовно Pb(II) може досягати до 50 мг/г [20], а активованого кислотою до 60 мг/г [21]. Натомість адсорбційна ємність композитів цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН) стосовно ВМ і Cr(VI), зокрема, значно вища [22–24].

Важливими питаннями досліджень адсорбційної здатності різних адсорбентів є: визначення морфології та питомої площі поверхні адсорбента; природи адсорбційних центрів; відсоток видалення Cr(VI), а точніше повнота видалення; кінетичні параметри адсорбційних процесів; питома ємність адсорбентів; природа адсорбційних сил (рівняння ізотерм адсорбції); стан адсорбата та деякі інші питання. Для визначення морфології частинок адсорбента до та після адсорбції широко використовують скануючу електронну мікроскопію (SEM) [9, 2, 25–28], скануючу електронну мікроскопію з високою роздільною здатністю (HR-SEM [28, 29], польову-емісійну скануючу електронну мікроскопію (FE-SEM) [26, 29, 30], трансмісійну електронну мікроскопію (TEM) [26, 28], трансмісійну електронну мікроскопію з високою роздільною здатністю (HR-TEM) [28, 29]. Щоб визначити структури адсорбента до і після адсорбції Cr(VI), широко використовують інфрачервоний спектральний із Фур'є перетворенням (FTIR) аналіз [22–27, 29], X-променевий дифракційний аналіз (X-RED) [7, 22, 27–29], енергодисперсійний X-променевий (EDX) мікроаналіз [18, 27–29], елементне картографування (EDX elemental mapping) [29]. Визначення концентрації хрому проводять за допомогою емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP) і спектроскопії поглинання (UV-Viz) [7, 22–26]. Зазвичай дослідники поєднують SEM та EDX – результати. Для підтвердження адсорбції Cr(VI) та супутнього відновлення до йонів Cr(III), а також визначення стану атомів нітрогену в макромолекулах ПАН використовують X-променевий фотоелектронний (XPS) аналіз [7, 25–29].

Крім перелічених вище методів досліджень, активно використовують термогравіметричний (TG) аналіз і диференціально сканувальну калориметрію (DSC) [27, 29] та інші методи. Підтвердженням SEM досліджень адсорбентів та розчинів адсорбату до і після адсорбції є X-променево-флуорисцентна спектроскопія (XRF) [13, 24].

Серед перелічених вище методів фізико-хімічного аналізу SEM та ЕДС аналіз важливі для адсорбційних досліджень.

Для синтезу композитного матеріалу з поліаніліном ми використали цеоліт Сокирянського родовища. Закарпатський цеоліт, який на 70–77 % складається з кліноптилоліту, має таку загальну хімічну формулу $(Na_3K_3Ca)_4(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24H_2O$ і

розмір каналів в декілька нанометрів [15]. Композит цеоліт/поліанілін (Цт/ПАН / Zt/PAN) ми використали як адсорбент Cr(VI) із модельних водних розчинів різних концентрацій [13, 24]. Адсорбційні властивості композита Цт/ПАН порівняно з адсорбційними властивостями зразка ПАН стосовно Cr(VI) із водних розчинів без додаткового їхнього підкислення. Численні дослідження, які проводять стосовно адсорбції Cr(VI), стосуються різних адсорбентів – їх дуже багато. Крім адсорбційних і кінетичних властивостей, важливим є питання стану адсорбованого хрому. На це питання може дати відповідь дослідження зразків адсорбента до і після адсорбційних досліджень.

Експериментальна частина

Матеріали

Для синтезу ми використовували: анілін (Ан) заздалегідь перегнаний під вакуумом; амоній пероксодисульфат (АПС) (Aldrich); 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 композита використовували цеоліт Сокирнянського родовища (Закарпатська обл.) із розміром частинок менше 20 мкм, який заздалегідь просушували за 300 °С впродовж 3 год. Елементний склад вихідного цеоліту описаний в праці нижче. Використовуваний нами цеоліт на ~75 % складається з кліноптилоліту (Кт).

Методика синтезу ПАН та Цт/ПАН

Методика синтезу зразків ПАН та Цт/ПАН детально описана в [13, 24]. Отримані зразки ПАН і Цт/ПАН, були допованими H_2SO_4 в процесі синтезу.

Методи досліджень

Структуру, морфологію та розподіл елементів адсорбента та адсорбату ідентифікували за допомогою СЕМ-ЕДС аналізу (скануючий електронний мікроскоп Tescan VEGA 3 LMU та енергодисперсійний рентгенівський мікроаналізатор Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20). X-променево-флуоресцентний аналіз сухих зразків проводили за допомогою аналізатора ElvaX PRO. Час експозиції становив 50 с.

Результати та обговорення

СЕМ – ЕДС аналіз зразків до та після адсорбції

На рис. 1 показано СЕМ-зображення зразків Цт, ПАН та Цт/ПАН, отриманих за допомогою приладу TESCAN VEGA3. Як бачимо з рис. 1, а, зразок Цт має різноманітну морфологію, в якій поруч із кристалічними частинками Цт з розміром головно до 20 мкм наявні подрібнені кристали у вигляді розрихлених різного розміру агрегатів. Із зображення BSE чітко не простежується відмінності між частинками Цт і частинками SiO_2 , наявних у вигляді природної домішки в кліноптилоліті. Зразок ПАН, зображений на рис. 1, б, містить різного розміру його частинки, серед яких переважна більшість загрегованих наночастинок ПАН, отриманих внаслідок висушування з наступним механічним подрібненням у фарфоровій ступці.

Як бачимо з рис. 1, морфології зразків адсорбентів шорсткі, неоднорідні, містять частинки різного розміру та форми з деякими порожнинами. Зображений на рис. 1, в зразок Цт/ПАН містить частинки мінералу, відмінні за формою та розмірами від частинок Цт та ПАН (рис. 1, а, б). Очевидно, що в процесі синтезу композита відбувається зміна форми частинок Цт покриттями шарів ПАН. Доцільно зазначити,

що СЕМ-зображення, отриманих нами зразків ПАН та Цт/ПАН, подібні до описаних в праці [31].

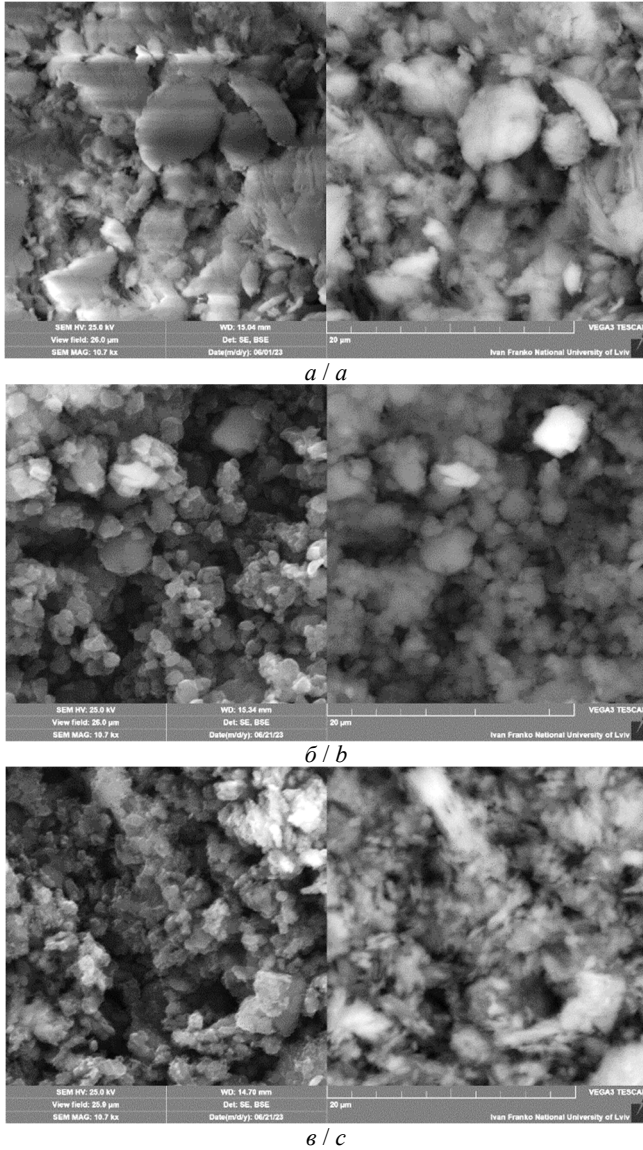


Рис. 1. СЕМ-зображення зразків Цт (а), ПАН (б) та Цт/ПАН (в), отримані у SE (зліва) та BSE (справа) режимах. Збільшення у 10700 разів.

Fig. 1. SEM images of the Zt (a), PAN (b), and Zt/PAN (c) samples, obtained in the SE (left) and BSE (right) regimes. Magnification of 10700 times.

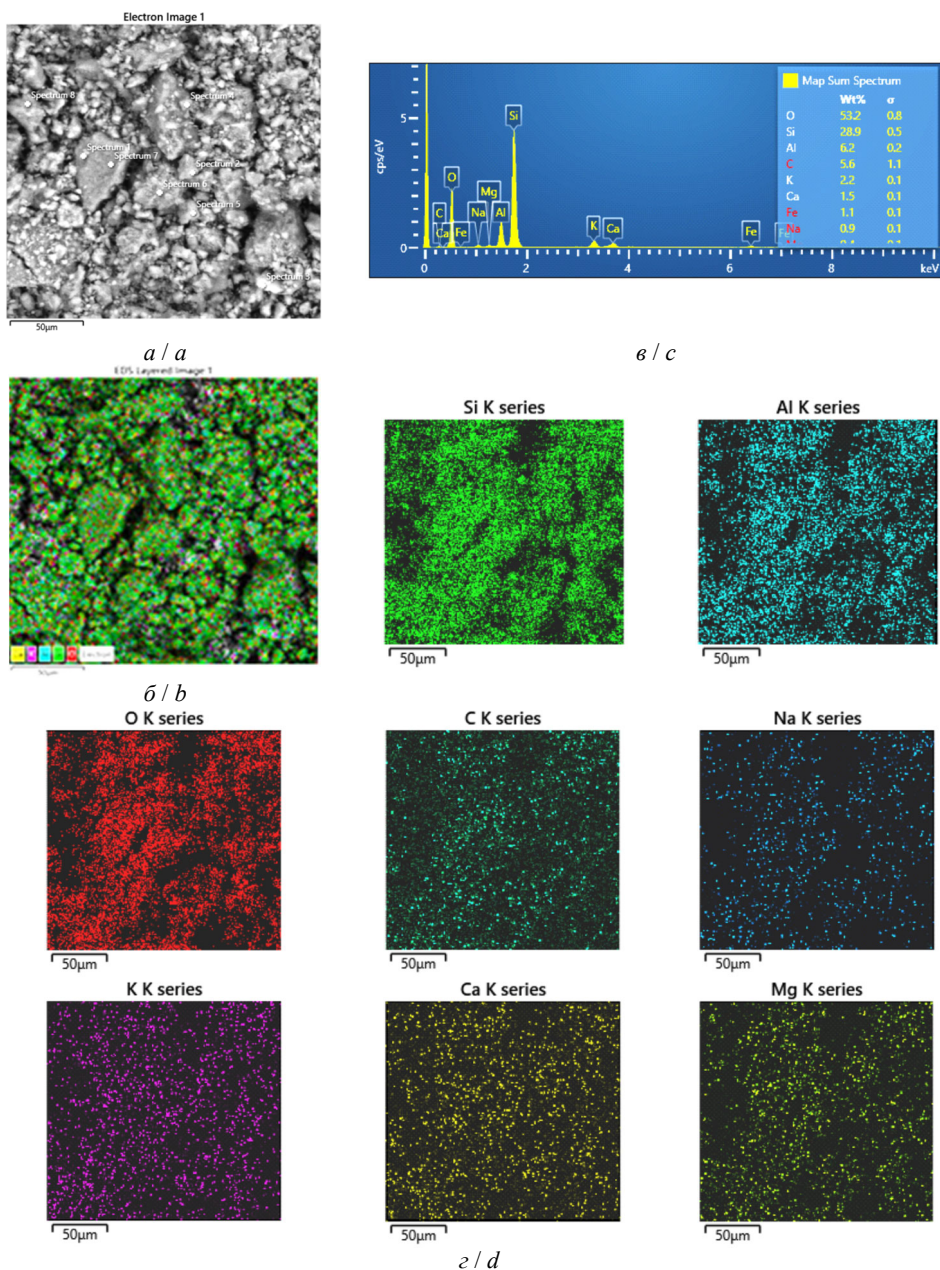


Рис. 2. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для вихідного зразка Цг.

Fig. 2. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the initial Zt sample.

На рис. 2 показано СЕМ-зображення, загальна електронна карта, ЕДС-спектр та електронні карти елементів зразка Цт, який використовували для синтезу композита Цт/ПАН. Вміст елементів у складі Цт на різних його ділянках (рис. 2, а) визначено за ЕДХ-спектрами зразка (рис. 2, в) і наведено в табл. 1. У вставці рис. 2, в наведені усереднені значення вмісту атомів елементів у відсотках та відносна похибка їхнього визначення за допомогою ЕДС-аналізу зразка (рис. 2, а). Аналіз карт елементів (рис. 2, б, з), отриманих за допомогою ЕДХ-спектрів, підтвердив наявність силіцію (Si), алюмінію (Al) та оксигену (O) як основних структурних складових Цт [15, 31]. Підтверджена також наявність таких елементів: натрію (Na), калію (K), магнію (Mg) та кальцію (Ca) як іонів-компенсаторів негативних зарядів на основі Цт (рис. 2) [15, 31]. Наявність слідів феруму (Fe) та (титану) Ti в складі цеоліту зумовлена природними домішками у вигляді Fe_2O_3 та TiO_2 [30, 31], відповідно, а наявність деякої кількості карбону (C) може бути зумовлена незначною кількістю якогось карбонату ($CaCO_3$, $MgCO_3$ тощо).

Таблиця 1

Вміст елементів у вихідному зразку Цт

Table 1

The content of elements in the initial sample of Zt

Спектр	Елементи, %									Загальний
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	
Спектр 1	2,08	58,60	1,05	0,63	6,71	27,53	1,82	1,19	0,39	100,00
Спектр 2	3,81	55,04	1,03	0,46	6,34	29,77	1,89	1,66	–	100,00
Спектр 3	3,35	48,64	0,62	3,34	7,94	24,45	4,33	1,41	5,92	100,00
Спектр 4	3,09	55,53	1,40	0,42	6,79	29,48	1,77	1,52	–	100,00
Спектр 5	–	44,27	–	–	7,93	38,31	5,01	4,48	–	100,00
Спектр 6	–	50,75	1,09	0,49	7,70	35,45	2,25	2,27	–	100,00
Спектр 7	4,71	57,72	1,04	0,40	6,07	27,27	1,54	1,25	–	100,00
Спектр 8	–	46,60	0,71	0,40	7,48	38,27	3,30	3,24	–	100,00

Як бачимо з табл. 1, склад поверхні Цт практично однорідний за основними складовими його елементів O, Si та Al. В складі Цт майже в усій його масі наявні протіони K, Na, Ca і Mg.

На рис. 3 показано, як приклад, СЕМ-зображення, загальна електронна карта, ЕДС-спектр та електронні карти хімічних елементів зразка Цт після адсорбції Cr(VI) з розчину концентрацією 500 мг/л. Як бачимо з рис. 3 та табл. 2 на поверхні Цт відсутній хром. За менших концентрацій простежується аналогічна картина. В табл. 2 наведено результати ЕДС аналізу поверхні зразка Цт після витримання у розчині Cr(VI) концентрацією 500 мг/л.

Як бачимо з ЕДС-спектра поверхні Цт після адсорбції (рис. 3, в), елементний склад поверхні Цт практично відповідає його складу до адсорбції (рис. 2, табл. 1). На рис. 3, з приведено електронні карти тільки основних елементів наявних на поверхні. В табл. 2 наведено елементний склад спектрів записаних на різних ділянках поверхні Цт (рис. 3, а).

Як бачимо з табл. 2, на аналізованих ділянках поверхні зразка Цт після витримання в розчині Cr(VI) відсутні деякі хімічні елементи як от Na, Mg, Ti та C, тоді як в загальному ЕДС-спектрі поверхні зразка (рис. 3, б) Mg – наявний. Хрому в

зразку Цт після витримування в розчинах Cr(VI) різних початкових концентрацій не виявлено.

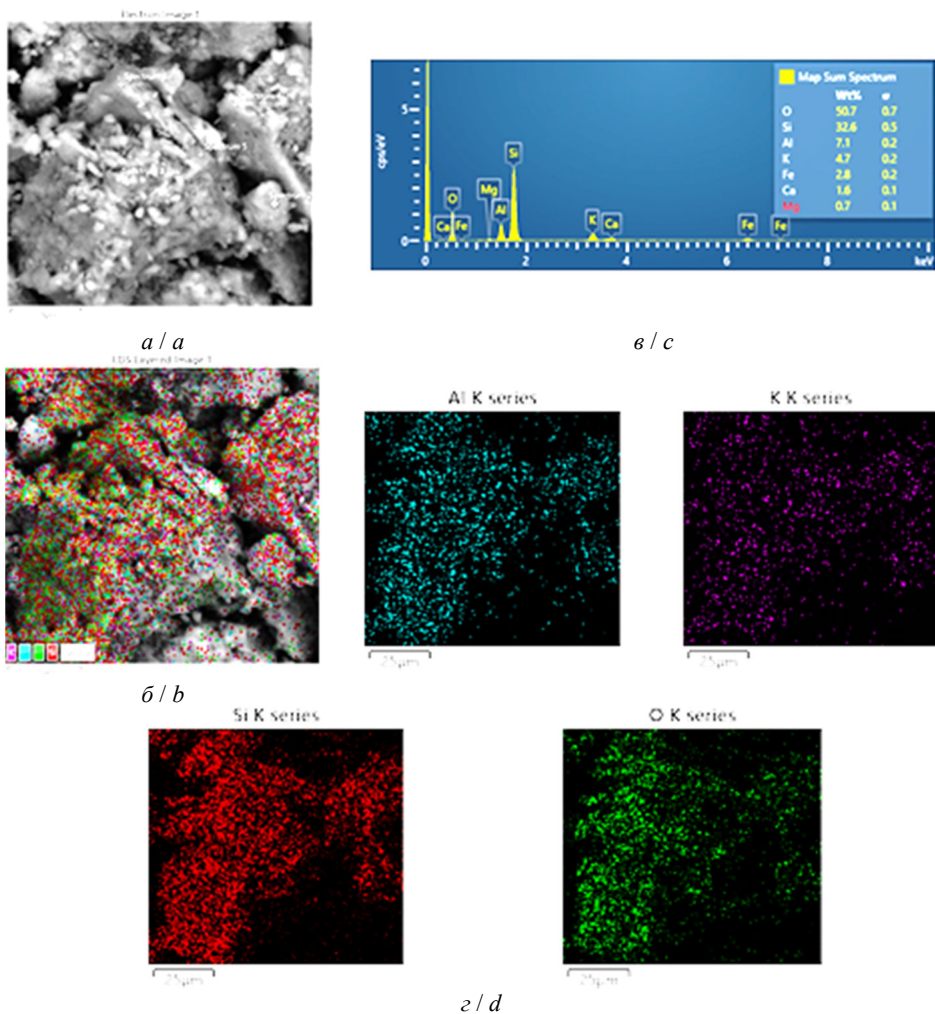


Рис. 3. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка Цт після адсорбції Cr(VI) з розчину з концентрацією 500 мг/л.

Fig. 3. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the Zt sample after adsorption of Cr(VI) from the solution with a concentration of 500 mg/l.

На рис. 4 показано СЕМ-ЕДС результати дослідження зразка ПАН до адсорбції оксіаніонів Cr(VI). Як бачимо з рис. 4, основними складовими елементами зразка ПАН є карбон (С), сульфур (S), оксиген (O) і нітроген (N), що відповідає складу

поліаніліну, отриманого після синтезу в розчинні H_2SO_4 . Як бачимо з рис. 4, з та бл. 3, розподіл хімічних елементів, з яких складається ПАН, є практично рівно- мірним по поверхні зразка.

Таблиця 2

Вміст елементів у зразку Цт, після адсорбції Cr(VI) із розчину з концентрацією 500 мг/л

Table 2

The content of elements in the Zt sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 500 mg/l

Спектр	Елементи, %						Загальний
	O	Al	Si	K	Ca	Fe	
Спектр 1	51,08	7,65	35,96	4,05	–	1,26	100,00
Спектр 2	47,46	7,72	37,96	6,86	–	–	100,00
Спектр 3	54,17	6,92	33,36	3,94	1,61	–	100,00
Спектр 4	49,06	7,53	35,74	4,64	1,96	1,07	100,00
Спектр 5	50,24	6,93	33,67	5,03	2,61	1,52	100,00

Таблиця 3

Вміст елементів у зразку ПАН до адсорбції Cr(VI)

Table 3

The content of elements in the PAn sample before Cr(VI) adsorption

Спектр	Елементи, %				Загальний
	C	N	O	S	
Спектр 1	72,34	12,88	12,00	2,78	100,00
Спектр 2	63,54	20,05	14,39	2,02	100,00
Спектр 3	69,40	15,43	12,72	2,45	100,00
Спектр 4	74,07	12,32	9,96	3,66	100,00
Спектр 5	73,90	11,68	10,52	3,90	100,00
Спектр 6	71,47	15,29	9,64	3,60	100,00
Спектр 7	75,29	13,12	7,00	4,59	100,00

На рис. 5, як приклад зображено результати СЕМ-ЕДС дослідження зразка ПАН після адсорбційних досліджень стосовно Cr(VI) з розчину з початковою концент- рацією 500 мг/л. Як свідчать результати, представлені на рис. 5 та у табл. 4, на поверхні зразка ПАН наявний хемосорбований Cr, який є практично рівномірно розподілений по поверхні зразка ПАН.

На рис. 6 зображено результати СЕМ дослідження зразка Цт/ПАН, приготова- ного для адсорбційних досліджень стосовно Cr(VI) досліджень. Як бачимо з СЕМ-зображень, сумарної карти елементів (рис. 6, б), ЕДС-спектра (рис. 6, в) і карт елементів (рис. 6, г) до складу зразка входить Цт та ПАН, що підтверджують дані ЕДС-спектра та елементних карт табл. 5.

Аналіз результатів, наведених на рис. 6 і табл. 5, підтверджує, що ЕДС-спектри зразка Цт/ПАН до адсорбції Cr(VI) містять піки, які відповідають ПАН (C, N, O, S) і Цт (O, Al, Si). Оксиген входить до складу H_2SO_4 – допанта ПАН і складу Цт. Різний вміст елементів у складі композита зумовлений деякими відмінностями між певними ділянками зразка, на яких проводили ЕДС аналіз (рис. 6, а і табл. 5). Слід

зазначити, що наявність у складі композита O, Al, Si, які відповідають цеоліту, зумовлена механічним впливом (подрібненням зразків) після висушування та підготовки до адсорбційних випробувань [13, 24]. Однак, X-дифракційні та ІЧ-ФП спектральні дослідження виявили, що частинки цеоліту практично повністю екрановані шаром ПАН у процесі синтезу [13, 24].

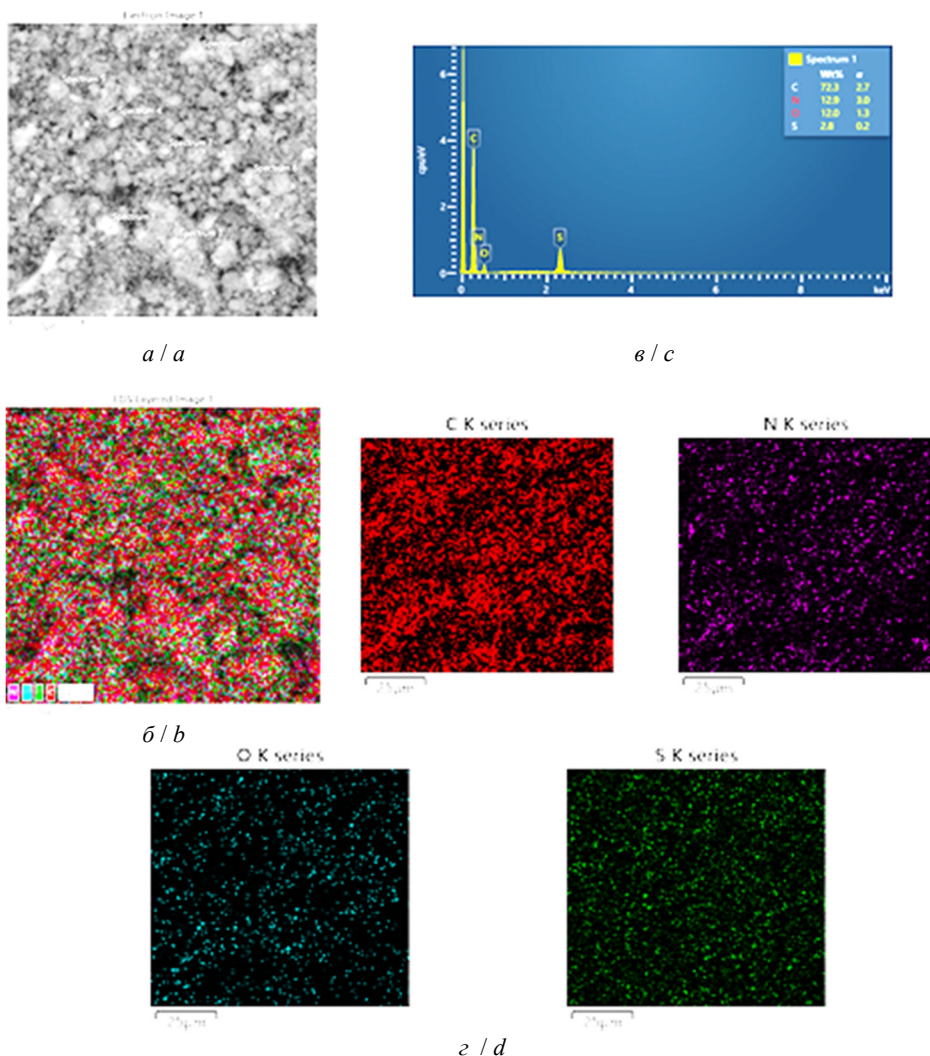


Рис. 4. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка ПАН до адсорбції Cr(VI).

Fig. 4. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the PAN sample before Cr(VI) adsorption.

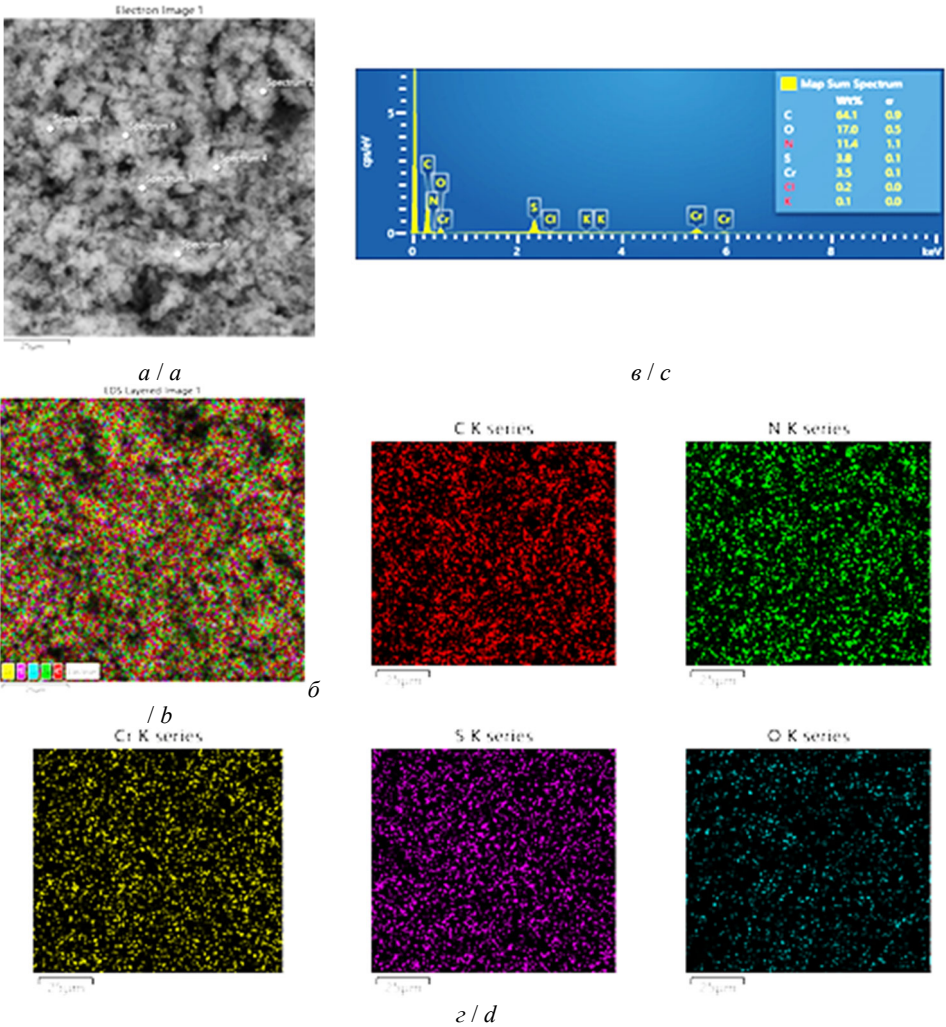


Рис. 5. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка ПАН після адсорбції Cr(VI) з розчину з концентрацією 500 мг/л.

Fig. 5. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the PAN sample after adsorption of Cr(VI) from the solution with a concentration of 500 mg/l.

Як бачимо з табл. 5, елементи Ca, Ti та Fe ідентифіковано на поверхні Цт/ПАН тільки у спектрі 5 (Ca), спектрах 1, 7 (Ti) та спектрі 1 (Fe).

На рис. 7 зображено результати дослідження зразка Цт/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) з водного розчину концентрації 100 мг/л. Як бачимо з рис. 7, крім основних складових зразка Цт/ПАН, наявний хром (Cr), який за умов прове-

дення експерименту був повністю адсорбований зразком Цт/ПАН [13, 24]. Вміст Si, Al та інших елементів, які належать Цт, незначний (табл. 6). Вміст адсорбованого Cr в складі композита становить 1,0 %.

Таблиця 4

Вміст елементів у зразку ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину з концентрацією 500 мг/л

Table 4

The content of elements in the PAn sample sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 500 mg/l

Спектри	Елементи, %						Загальний
	C	N	O	S	K	Cr	
Спектри 1	66,52	12,75	13,14	3,94	0,02	3,63	100,00
Спектри 2	61,62	14,43	18,63	2,51	0,03	2,76	100,00
Спектри 3	58,49	17,83	18,13	2,53	0,01	3,00	100,00
Спектри 4	68,92	8,38	12,86	5,00	–	4,84	100,00
Спектри 5	60,32	14,68	20,14	2,36	–	2,51	100,00
Спектри 6	62,28	12,72	18,02	3,36	0,06	3,56	100,00

Таблиця 5

Вміст елементів у зразку Цт/ПАН до адсорбції Cr(VI)

Table 5

The content of elements in a sample of Zt/PAn before Cr(VI) adsorption

Спектри	Елементи, %									Загальний
	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	
Спектри 1	36,97		33,64	4,82	4,67	1,76		13,86	4,29	100,00
Спектри 2	37,53		37,65	12,09	11,56	1,17				100,00
Спектри 3	32,29		43,86	11,75	11,21	0,89				100,00
Спектри 4	37,03		40,79	11,16	10,32	0,70				100,00
Спектри 5	40,14		37,21	10,77	10,10	1,26	0,52			100,00
Спектри 6	42,65	8,60	35,14	6,28	5,75	1,58				100,00
Спектри 7	41,72		41,24	7,69	7,33	1,77		0,25		100,00
Спектри 8	47,86		22,49	11,96	12,26	5,43				100,00
Спектри 9	43,91	9,86	29,24	8,07	6,77	2,15				100,00
Спектри 10	59,18		21,29	7,91	8,09	3,53				100,00

Результати аналізу зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI), отримані за допомогою ЕДС-спектрів, занесено до табл. 6. Як бачимо з ЕДС результатів, на спектрі 1 немає адсорбованого Cr, що є підтвердженням того, що Цт не адсорбує Cr(VI) так, як спектри 1, 2 і 3 записані на поверхні частинок Цт (рис. 7, а і табл. 6). ЕДС-спектри (4–7 табл. 6), записані на ділянках зразка Цт, покритих ПАН, містять адсорбований хром.

Як бачимо з табл. 6, елементи Ca та Fe ідентифіковано в зразку Цт/ПАН тільки у спектрах 2 і 4 (Ca), та спектрах 1 і 3 (Fe). У спектрах ділянки зразка 4–7 ідентифіковано Cr (табл. 6).

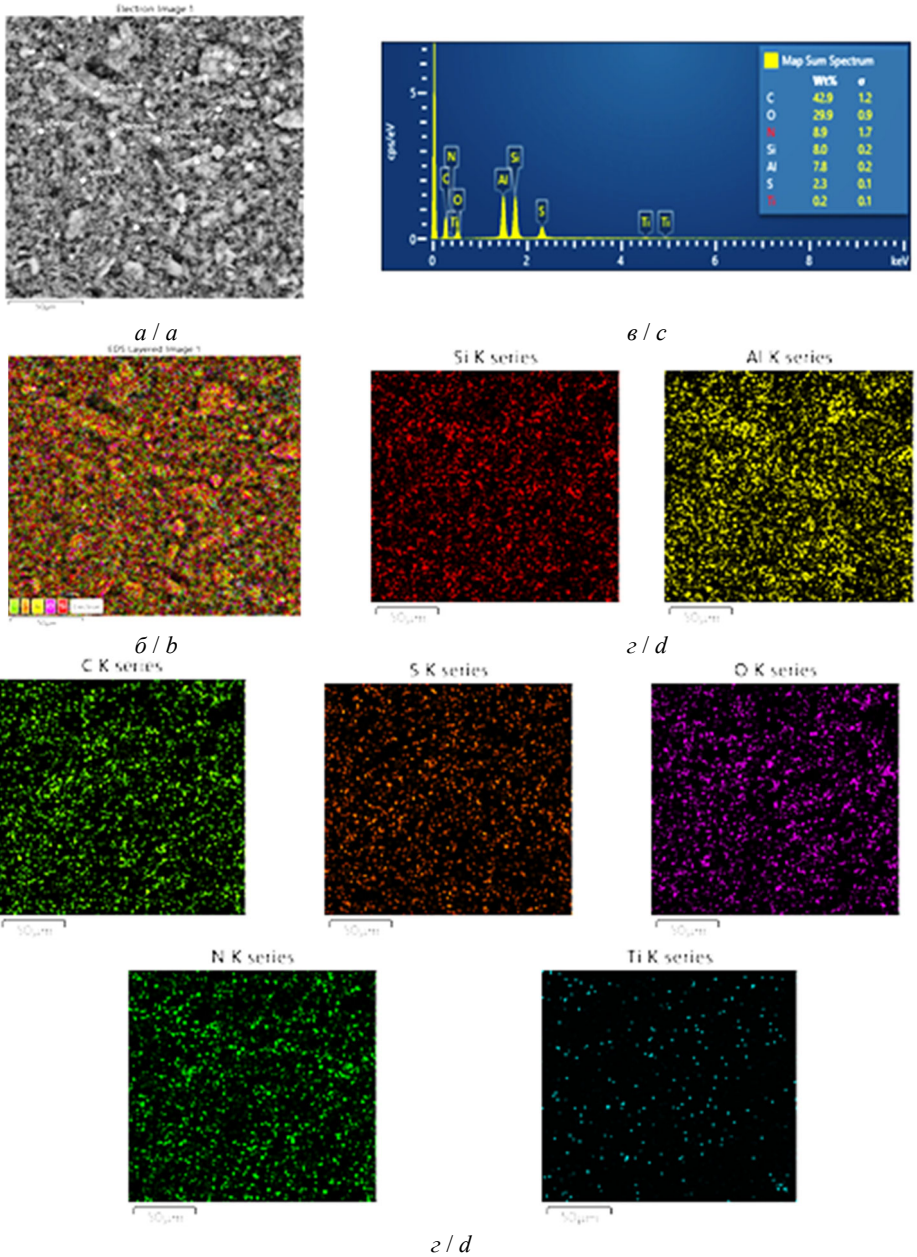


Рис. 6. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (з) для зразка Цт/ПАН до адсорбції Cr(VI).

Fig. 6. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the Zt/PAN sample before Cr(VI) adsorption.

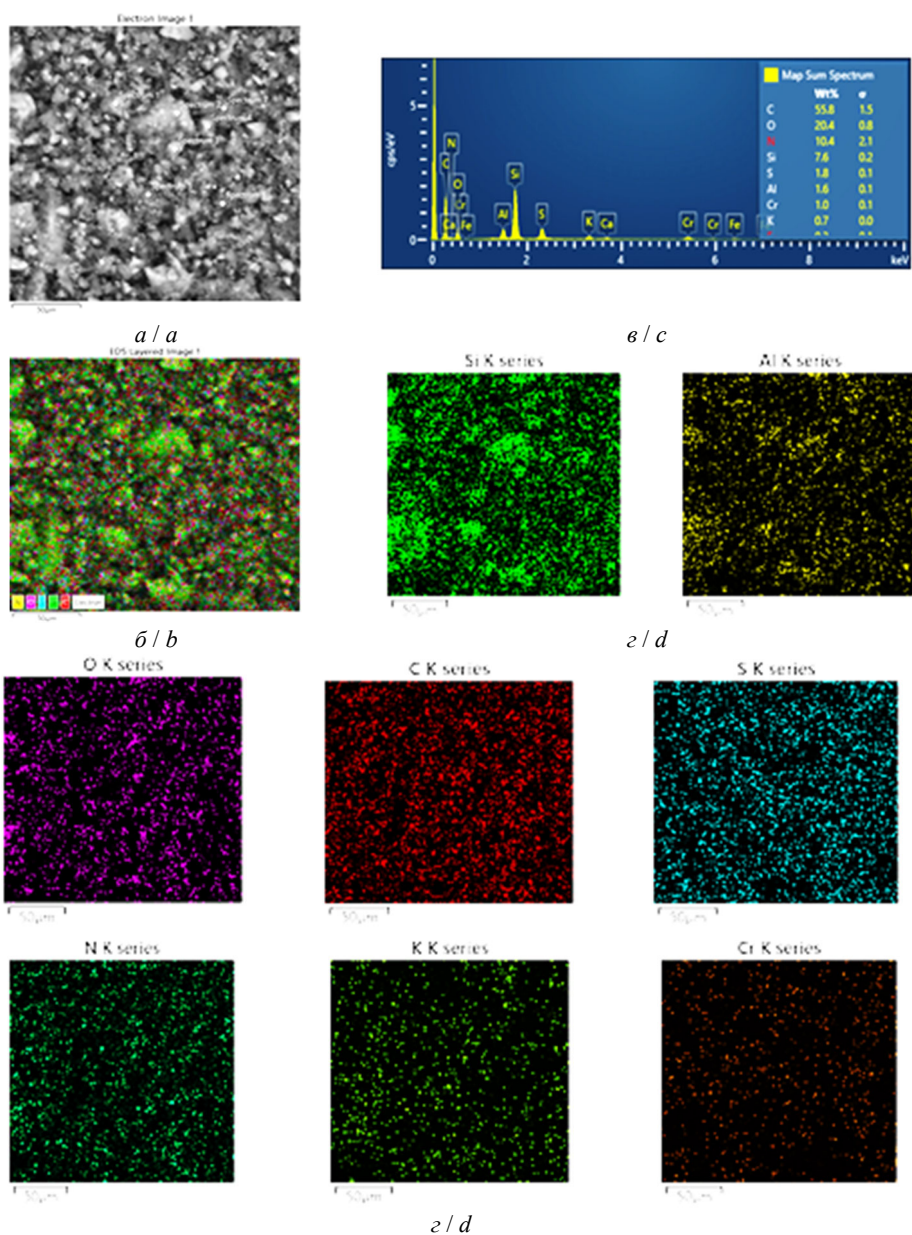


Рис. 7. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) з розчину з концентрацією 100 мг/л.

Fig. 7. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the Zt/PAN sample from the solution with a concentration of 100 mg/l.

Таблиця 6

Вміст елементів у зразку Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 100 мг/л

Table 6

The content of elements in the Zt/PAN sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 100 mg/l

Спектр	Елементи, %											Загальний	
	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr		Fe
Спектр 1	47,22	9,61	28,08	0,41		2,80	10,12	0,70	0,81		–	0,25	100,00
Спектр 2	45,20	8,34	25,88		0,19	3,29	15,13	0,42	0,90	0,65	–		100,00
Спектр 3	42,66	6,27	28,19		0,13	4,05	16,33	0,55	1,39		–	0,43	100,00
Спектр 4	50,15	11,14	23,78		0,18	2,14	10,46	0,91	0,64	0,25	0,35		100,00
Спектр 5	71,56	–	14,20			1,60	6,81	3,55	0,76		1,52		100,00
Спектр 6	57,97	12,89	21,27			0,86	3,40	2,09	0,31		1,21		100,00
Спектр 7	58,89	–	14,16			3,47	15,57	4,17	1,74		2,00		100,00

На рис. 8 зображено результати дослідження зразка Цт/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) з водного розчину концентрації 300 мг/л. Як бачимо з рис. 8, крім основних атомів складових зразка Цт/ПАН (рис. 8, табл. 7), наявний Cr, який за умов проведення експерименту був повністю, як і у випадку концентрацій 100 та 200 мг/л, адсорбований зразком Цт/ПАН [24]. Із вкладки рис. 8, в бачимо вміст елементів властивих для Цт, ПАН, а також наявність адсорбованого Cr в кількості 3,2 %. Із рис. 8, з бачимо, що Cr майже рівномірно розподілений по поверхні адсорбента. Дещо менша його кількість простежується на частинках Цт.

На рис. 9 зображено результати дослідження зразка Цт/ПАН після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) з водного розчину концентрації 500 мг/л. Як бачимо з рис. 9, крім основних складових атомів зразка Цт/ПАН, наявний Cr, який за умов проведення експерименту був повністю, як і у випадку концентрацій 100–400 мг/л [24], адсорбований зразком Цт/ПАН [24].

Таблиця 7

Вміст елементів у зразку Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 300 мг/л

Table 7

The content of elements in the Zt/PAN sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 300 mg/l

Спектр	Елементи, %											Загальний
	C	N	O	Mg	Al	Si	S	K	Cr	Fe		
Спектр 1	43,31	7,54	31,08	0,19	3,06	12,35	0,31	0,84	0,60	0,72		100,00
Спектр 2	48,61	–	9,23	–	5,22	30,11	0,80	4,92	1,11			100,00
Спектр 3	51,06	6,42	23,64	0,09	2,66	11,81	0,97	1,28	2,07			100,00
Спектр 4	39,56	7,60	36,21	0,30	2,95	11,37	0,32	1,25	0,44			100,00
Спектр 5	54,02	4,15	23,56	0,26	3,09	10,98	0,92	1,21	1,17	0,64		100,00
Спектр 6	51,26	7,82	24,34	0,26	1,42	11,97	0,45	0,68	0,95	0,85		100,00
Спектр 7	58,21	12,25	21,17		0,61	2,93	1,31	0,34	3,18			100,00
Спектр 8	76,38	–	–		1,59	8,37	3,24	1,52	8,90			100,00
Спектр 9	58,24	11,22	21,38		0,76	3,64	1,64	0,39	2,73			100,00
Спектр 10	49,80	10,71	31,27		1,14	4,62	0,89	0,34	1,23			100,00

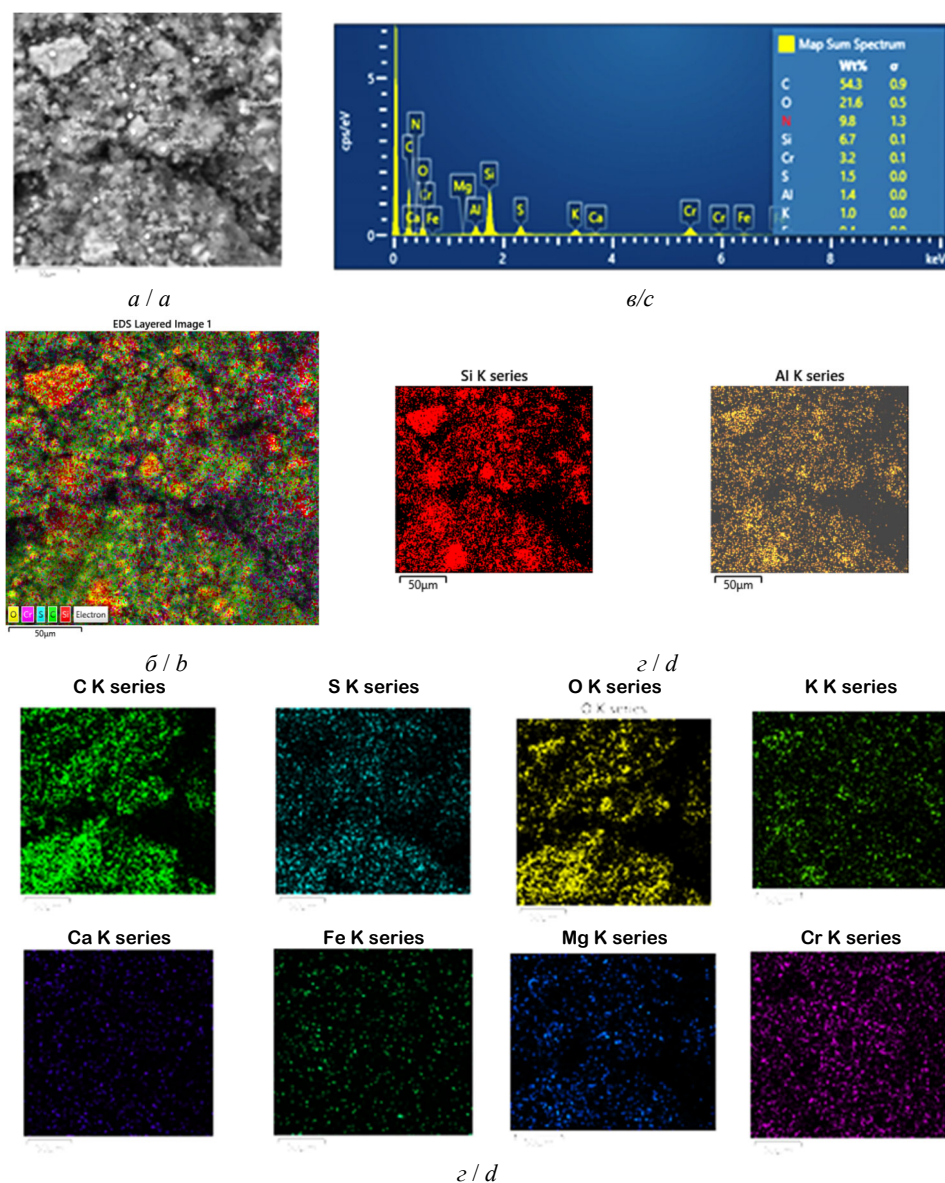


Рис. 8. SEM-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) з розчину концентрацією 300 мг/л.

Fig. 8. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the Zt/PAN sample from the solution with a concentration of 300 mg/l.

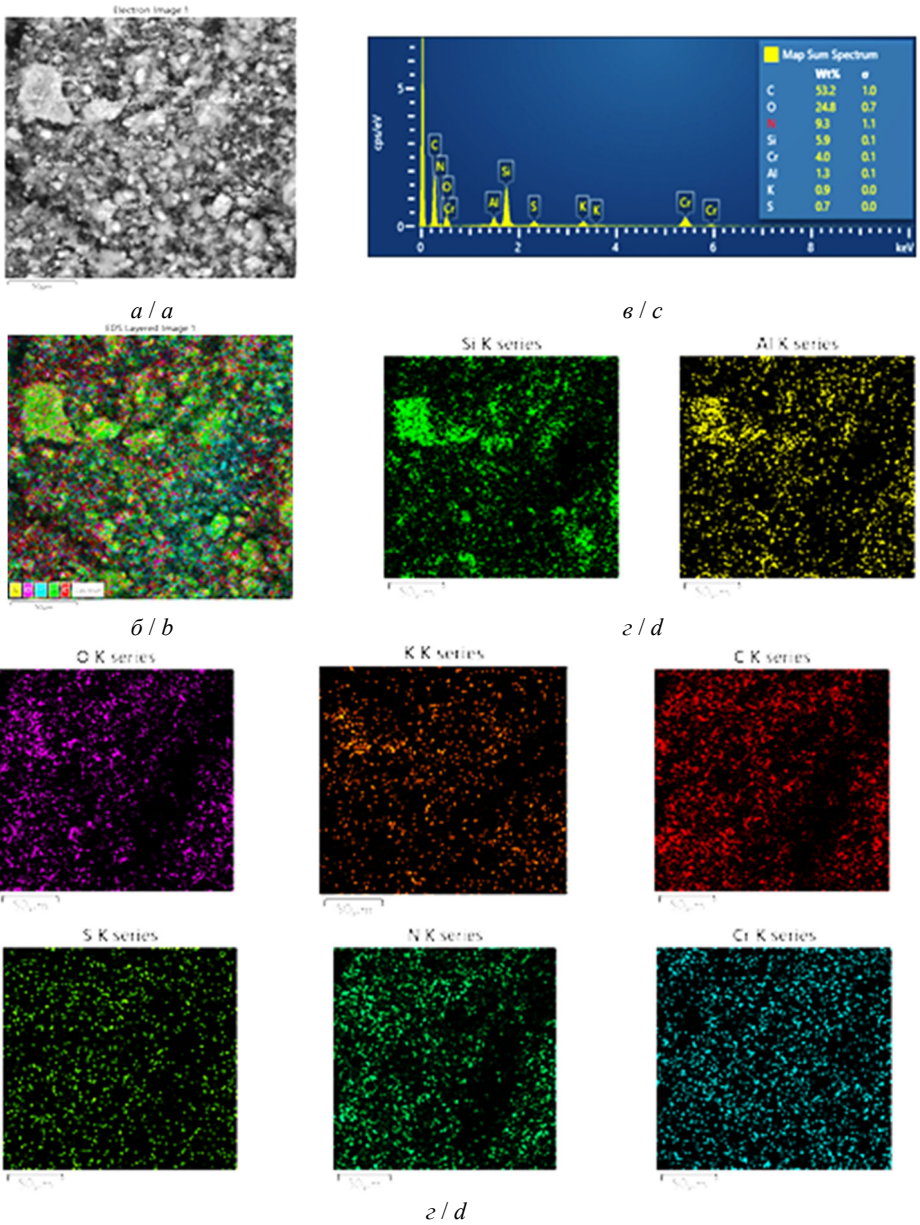


Рис. 9. СЕМ-зображення (а), загальна елементна карта (б), ЕДС-спектр (в) та індивідуальні карти елементів (г) для зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) з розчину з концентрацією 500 мг/л.

Fig. 9. SEM image (a), general element map (b), EDS spectrum (c) and individual maps of elements (d) for the Zt/PAN sample from the solution with a concentration of 500 mg/l.

Результати аналізу ЕДС-спектрів зразка Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) занесено до табл. 8. Високе значення вмісту атомів Cr (6,00 %) на ділянці зразка (спектр 10) зумовлене значною локалізацією ПАН і малим вмістом Цт. У випадку спектра 11, високий вміст Cr (40,53 %) зумовлений аналізом міжагрегатного простору (рис. 9, а), площа якого в рази перевищує площу ділянок, на яких був виконаний ЕДС аналіз (спектри 1–10, 12).

Таблиця 8

Вміст елементів у зразку Цт/ПАН після адсорбції Cr(VI) із розчину концентрацією 500 мг/л

Table 8

The content of elements in the Zt/PAN sample after adsorption of Cr(VI) from a solution with a concentration of 500 mg/l

Спектр	Елементи, %											Загальний
	C	N	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	
Спектр 1	39,93	7,59	36,31	0,18	1,95	12,11	0,12	0,96		0,49	0,36	100,00
Спектр 2	46,72	4,58	24,45	0,23	3,31	16,10	0,24	2,86		1,03	0,48	100,00
Спектр 3	42,22	6,51	34,03	0,26	2,85	11,49	0,22	1,48		0,70	0,24	100,00
Спектр 4	50,99	5,38	21,05	0,07	3,31	14,52	0,41	2,39	0,33	1,55		100,00
Спектр 5	49,63	10,35	29,26	0,04	1,58	6,32	0,41	0,55		1,86		100,00
Спектр 6	57,13	–	14,70	–	2,97	16,47	–	4,24		2,87	1,62	100,00
Спектр 7	53,39	14,17	16,54	–	1,90	8,88	0,61	1,48		2,62	0,41	100,00
Спектр 8	52,66	12,80	28,17	–	0,57	2,09	0,58	0,25		2,88		100,00
Спектр 9	52,92	11,36	25,55	–	0,80	5,70	0,43	0,46		2,78		100,00
Спектр 10	59,72	11,23	19,16	–	0,46	1,94	1,10	0,39		6,00		100,00
Спектр 11	–	–	–	–	6,68	36,16	8,39	8,24		40,53		100,00
Спектр 12	30,76	2,32	40,55	0,38	4,03	18,59	0,29	1,94	0,78	0,36		100,00

Як бачимо з рис. 7, з, 8, з і 9, з, інтенсивність поширення атомів Cr на поверхні зразка адсорбента зростає зі збільшенням концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах.

Порівнюючи значення вмісту атомів кисню, наведених в табл. 6, 7 і 8, бачимо, що його середній вміст (спектри 1–7, спектри 1–10 та спектри 1–12), становить 22,19 %, 22,22 % та 24,15, відповідно. Середній вміст атомів Cr розрахований за даними наведеними в табл. 6–8 становить: 1,27 % (табл. 4); 2,24 % (табл. 6) та 5,31 % (табл. 8) і залежить від початкової концентрації Cr(VI), як було підтверджено в [13]. Відповідно зі зростанням вмісту адсорбованого Cr, зі збільшенням концентрації Cr(VI) в початкових розчинах зростає і вміст атомів K, які адсорбуються разом із $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Однак стосовно Цт вміст атомів K, в якому становив 2,2 %, вміст атомів K у адсорбенті після адсорбції значно менший, як от: 0,70 % (100 мг/л); 1,00 % (300 мг/л); 0,90 % (500 мг/л). Концентрації Cr(VI) у вихідних розчинах подано в дужках.

Середній вміст сульфуру (S) у зразку Цт/ПАН після адсорбції становить: 1,80 % (100 мг/л); 1,50 (300 мг/л); 0,70 % (500 мг/л), а до адсорбції вміст S у зразку ПАН становив 3,5 %, а в композиті Цт/ПАН – 2,30 % (рис. 7, в, 8, в, 9, в). Зменшення вмісту атомів S в зразку Цт/ПАН після адсорбції незначне, притому, що відбувається збільшення вмісту атомів адсорбованого Cr.

X-променево-флуоресцентний аналіз адсорбента

Наявність хрому в адсорбенті після видалення оксіаніонів Cr(VI) із розчинів різної концентрації і наявність залишкових його кількостей в розчинах після адсорбції визначали за допомогою X-променево-флуоресцентного аналізу [13, 24]. Як бачимо з рис. 10, а, на адсорбенті наявна переважна кількість складових його

елементів, відносна кількість яких зменшується зі збільшенням концентрації вихідних розчинів. Кількість адсорбованого й утримуваного Cr також пропорційна його концентраціям у розчинах до адсорбції (рис. 10, б).

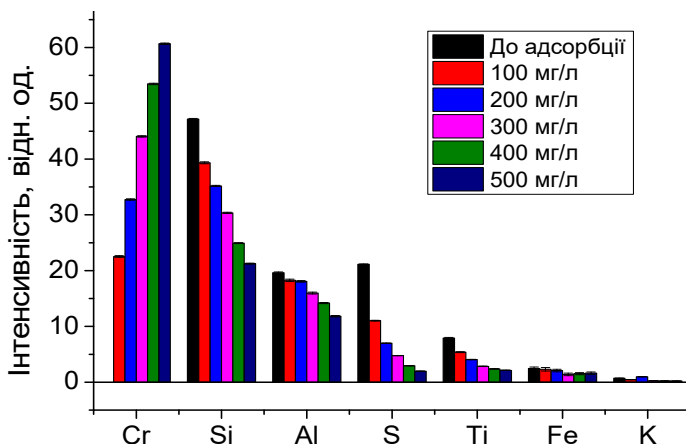


Рис. 10. Вплив концентрації вихідних розчинів Cr(VI) на вміст елементів в адсорбенті Цт/ПАН після адсорбції.

Fig. 10. Influence of the concentration of initial Cr(VI) solutions on the content of elements in the Zt/PAn adsorbent after adsorption.

Зразки сухого адсорбента Цт/ПАН містять Cr у вигляді Cr(III), який є хелатованим макромолекулами ПАН, нанесеного на поверхню частинок Цт. Про відсутність на поверхні адсорбента оксіаніонів Cr(VI) може засвідчувати аналіз промивних вод, у яких немає цих оксіаніонів, що можуть бути фізично адсорбованими. Однак промивання зразка адсорбента не дає позитивних результатів, що є на користь хімічної адсорбції відновленого поліаніліном Cr(III) на адсорбенті макромолекулами поліаніліну.

Висновки

SEM-EDS дослідження зразка адсорбента Цт/ПАН до та після адсорбції оксіаніонів Cr(VI) з водних розчинів різних концентрацій за допомогою скануючої електронної мікроскопії, X-променевої енергодисперсійної спектроскопії та картографування елементів підтвердили, що в процесі адсорбції відбувається ефективне поглинання Cr(VI) адсорбентом із розчинів високих концентрацій. Важливим висновком дослідження є наявність у зразку Цт/ПАН атомів сульфуру, що підтверджує допований стан ПАН в композиті.

Дослідження зразків після проведення адсорбційних випробувань у широких концентраційних межах – 100, 200, 300, 400 та 500 мг/л виявили, що зразок цеоліт/поліанілін утримує адсорбований хром, очевидно у стані Cr(III). Аналіз SEM-зображень, EDS-спектрів і KE підтверджує, що розподіл адсорбованого хрому практично рівномірний по поверхні адсорбента і їхня інтенсивність залежить від початкових концентрацій розчинів оксіаніона Cr(VI). Порівнянням вмістів елементів, зокрема сульфуру (S) та кисню (O) до та після адсорбції, виявлено,

що сульфур практично не замінюється на хром, а вміст кисню незначно зростає зі збільшенням початкової концентрації Cr(VI) у розчинах.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Inzelt G.* Recent advances in the field of conducting polymers. *J. Sol. St. Electrochem.* 2017. Vol. 21(7). P. 1965–1975. (<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3611-6>).
2. *Ćirić-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>).
3. *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. Vol. 10(4). P. 429–435. (<https://doi.org/10.23939/chcht10.04.429>).
4. *Saraswat A., Kumar S.* A topical study of electrochemical response of functionalized conducting polyaniline: An overview. *Eur. Polym. J.* 2023. Vol. 182. P. 111714. (<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111714>).
5. *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>).
6. *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>).
7. *Baruah P., Mahanta D.* Adsorption and reduction: combined effect of polyaniline emeraldine salt for removal of Cr(VI) from aqueous medium. *Bull. Mater. Sci.* 2016. Vol. 39(3). P. 875–882. (<https://doi.org/10.1007/s12034-016-1204-0>).
8. *Karthik R., Meenakshi S.* Removal of hexavalent chromium ions using polyaniline/silica gel composite. *India J. Water Proc. Eng.* 2014. Vol. 1. P. 37–45. (<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.03.001>).
9. *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. Vol. 52(21). P. 12602–12611. (<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02566>).
10. *Li D., Kaner R.B.* Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128(3). P. 968–975. (<https://doi.org/10.1021/ja056609n>).
11. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: Short review. 2. Structure and morphology. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59(2). P. 512–523. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30970/vch.5902.512>).
12. *Yatsyshyn M., Makogon V., Tsiko U., Reshetnyak O.* Composite materials based on polyaniline and natural minerals: short review. 1. Features of synthesis, properties and applications. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2018. Vol. 53. P. 92–131. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2018.53.092>).

13. *Sydorko M., Nesterivska S., Yatsyshyn M. et al.* Cr(VI) adsorption by the polyaniline and zeolite/polyaniline–sulphuric acid composite. *Visnyk Lviv. Univ., Ser. Khim.* 2022. Vol. 63. P. 314–336. (<https://doi.org/10.30970/vch.6301.314>).
14. *Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M. et al.* Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Saf. Environ. Protect.* 2017. Vol. 105. P. 194–200. (<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.008>).
15. *Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namieśnik J.* Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Inter. Sci.* 2006. Vol. 304(1). P. 21–28. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068>).
16. *Wang S., Peng Y.* Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 156(1). P. 11–24. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>).
17. *Shaheen S.M., Derbalah A.S., Moganm F.S.* Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *Inter. J. Environ. Sci. Dev.* 2012. Vol. 3(4). P. 362–367. (<https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.248>).
18. *Adam M.R., Salleh N.M., Othman M.H.D. et al.* The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane. *Environ. Manag.* 2018. Vol. 224. P. 252–262. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>).
19. *Nag M., Saffarzadeh A., Shimaoka T.* Feasibility of Natural Zeolite for Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash: A Novel Approach. *J. Geosci. Environ. Protect.* 2022. Vol. 10(7). P. 70–86. (<https://doi.org/10.4236/gep.2022.107005>).
20. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kalychak Ya.M. et al.* Sorption of Lead on Na-Modified Transcarpathian clinoptilolite. *Acta Phys. Pol. A.* 2022. Vol. 141(4). P. 328–332. (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.328>).
21. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kaminska M.I., Stel'makhovych B.M.* A solid-phase extraction method using acid-modified Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of lead in water samples. *Appl. Nanosci.* 2019. Vol. 9(5). P. 1057–1065. (<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0858-x>).
22. *Aies A.* Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions. *J. Colloid Inter. Sci.* 2018. Vol. 523. P. 266–281. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.115>).
23. *Shyaa A.A., Hasan O.A., Abbas A.M.* Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium(VI) from aqueous solution. *J. Saudi Chem. Soc.* 2015. Vol. 19(1). P. 101–107. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.01.001>).
24. *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>).
25. *Tian Y., Li H., Liu Y. et al.* Morphology-dependent enhancement of the removal of Cr (VI) of template-guided tunable polyaniline nanostructures. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6(13). P. 10478–10486. (<https://doi.org/10.1039/C5RA25630E>).
26. *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(1). P. 401–409. (<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2815-8>).
27. *Kohila N., Subramaniam 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>).
28. *Hsini A., Naciri Y., Laabd M. et al.* Development of a novel PANI@WO₃ hybrid composite and its application as a promising adsorbent for Cr(VI) ions removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9(5). P. 105885. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105885>).
29. *Bhaumik M., Gupta V.K., Maity A.* Synergetic Enhancement of Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions Using Polyaniline@Ni(OH)₂ Nanocomposites Adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.*

2018. Vol. 6(2). P. 2514–2527. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.047>).
30. *Sobeih M.M., El-Shahat M.F., Osman A. et al.* Glauconite clay functionalized chitosan nanocomposites for efficient adsorptive removal of fluoride ions from polluted aqueous solutions. *RSC Advances*. 2020. Vol. 10(43). P. 25567–25585. (<https://doi.org/10.1039/D0RA02340J>).
31. *Ivan A., Tanczos S., Dorca O. et al.* Composite zeolite-polyaniline membrane material for water treatment. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. 2013. Vol. 75(3). P. 53–64.

SUMMARY

*Mariia SYDORKO, Mykhaylo YATSYSHYN, Anatoliy ZELINSKIY,
Solomiia NESTERIVSKA, Oleksandr RESHETNYAK*

Cr(VI) ADSORBENT BASED ON ZEOLITE AND POLYANILINE

*Ivan Franko National University of L'viv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, L'viv, 79005, Ukraine,
e-mail: mariia.sydorko@lnu.edu.ua*

The samples of zeolite (Zt), polyaniline (PAn) and zeolite/polyaniline composite (Zt/PAn) with an approximate mass ratio of components of 1 : 1 has been studied in this work before and after Cr(VI) adsorption by them from model aqueous solutions. The study of the samples of adsorbents was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), element mapping (EM) and X-ray fluorescence analysis (XRFA) methods.

Results of studies demonstrated that surface morphology of the samples both individual components (Zt and PAn) and Zt/PAn composite are rough and heterogeneous and it has formed by the particles of different sizes and shapes with some cavities. EDS analysis of the element composition of the samples confirmed that they contain characteristic elements for these substances. The element mappings on the samples surface showed that they are practically almost uniformly distributed over the surface of the samples. Herewith the dispersed zeolite particles are coated with polyaniline layer, that proceeds in the in-situ process of composite synthesis in aqueous solutions of sulfuric acid.

Adsorption studies of the Zt/PAn samples in relation to Cr(VI) oxyanions were carried out in wide concentration ranges, namely at 100, 200, 300, 400 and 500 mg/L. Examination of the composite samples after adsorption tests showed that the zeolite/polyaniline composite sample retains adsorbed chromium, most likely in the Cr(III) form. The analysis of SEM images, EDS spectra and maps of elements showed that the distribution of adsorbed chromium is almost uniform over the surface of the adsorbent, and intensity of its signal on the element maps depends on the initial concentrations of Cr(VI) oxyanion solutions.

It was determined by comparing the contents of the atoms of sulfur (S) and oxygen (O) before and after adsorption, that sulfur is not replaced by chromium, and the oxygen content increases slightly with an increase in the initial concentration of Cr(VI) in the solutions. Similar to the content of chromium also changes the content of potassium (K), which was in the adsorption solution in the composition of the compound $K_2Cr_2O_7$ and is obviously also adsorbs by sample of Zt/PAn. The adsorbed state of Cr and K was also confirmed by X-ray fluorescence analysis of washed and dried samples of the Zt/PAn composite after the end of the adsorption process.

Keywords: zeolite, polyaniline, zeolite/polyaniline, chromium, adsorption.

Стаття надійшла: 22.05.2023.
Після доопрацювання: 28.07.2023.
Прийнята до друку: 29.09.2023.