

УДК 544.023.2:722.5 547.741+676.026.723.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.095>

**Юлія СТЕЦІВ¹, Вікторія ШИНГЕЛЬСЬКА¹, Михайло ЯЦИШИН¹,
Анатолій ЗЕЛІНСЬКИЙ¹, Галина СТЕЦІВ², Олександр РЕШЕТНЯК¹**

НАНОПЛІВКА ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНІЙ ПІДКЛАДЦІ ЯК АДСОРБЕНТ Cr(VI)

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

²ВСП “Львівський фаховий коледж харчової і переробної промисловості
Національного університету харчових технологій”,
вул. І. Пулюя, 42, 79060 Львів, Україна

Використано наноплівку поліаніліну (ПАН), осажену in situ на гнучку поліетилен-терефталатну (ПЕТ) підкладку-матрицю як адсорбента для адсорбції та відновлення токсичного Cr(VI) до мени токсичного Cr(III).

Адсорбцію Cr(VI) із водних розчинів досліджували на плівці поліаніліну, отриманій на ПЕТ підкладці-матриці, багаторазово промитій дистильованою водою після синтезу і просушеній за кімнатної температури. Дослідження адсорбції Cr(VI) проводили з розчинів різних концентрацій, а саме: 10; 20; 30; 40 та 50 мг/л. За зміною вмісту Cr(VI) стежили за електронними спектрами за допомогою УФ-В спектрофотометра. Для з'ясування механізму адсорбції проведено аналіз ізотерм і кінетики адсорбції Cr(VI) на плівці поліаніліну. З'ясовано, що адсорбція Cr(VI) відповідає моделі псевдо-другого порядку, а ізотерма Ленгмюра найліпше підходить для опису даних адсорбції.

Адсорбційні дослідження виявили, що плівки ПАН на поверхні хімічно стійких плівок ПЕТ можуть бути ефективними адсорбентами Cr(VI) із водних розчинів малих концентрацій Cr(VI). За результатами досліджень може бути запропоновано прості у приготуванні, екологічні та ефективні адсорбенти на основі плівок поліаніліну на гнучких плівкових субстратах з поліетилентерефталату для видалення Cr(VI) із водних розчинів.

Ключові слова: поліанілін, поліетилентерефталат, цитратна кислота, хром, адсорбція.

Вступ

Швидкий прогрес світової індустріалізації, інтенсивний розвиток сільського господарства та зростання населення міст зумовлює багато проблем для довкілля, що загалом може мати значний вплив на здоров'я людини. Побічними продуктами цих процесів є численні об'єми стічних вод, що серед інших забруднювачів містять важкі метали (ВМ), які у вигляді йонів можуть бути наявними у водах, призначених

для споживання, і в продуктах харчування. Відомо, що ВМ можуть завдавати великої шкоди здоров'ю людини завдяки біоакумулюванню в організмах та їхній високій токсичності [1]. До шістнадцяти ВМ входить хром, який у формі оксіаніона Cr(VI) є найбільш канцерогенною речовиною серед потенційно токсичних для людини хімічних елементів [2–4].

У доповнення до природного хрому, як геохімічного елемента, значні його кількості у стічних водах різних підприємств потрапляють у природні водойми та ґрунти [5]. Відомо, що концентрація хрому у прісній і морській воді може коливатися в межах $0,1\text{--}117\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ та $0,2\text{--}50\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, відповідно [1]. У природних умовах, водах і ґрунтах, хром може перебувати у вигляді йонів зі ступенями окиснення (+3 і +6), які в літературі прийнято позначати як Cr(III) і Cr(VI), відповідно. Між цими двома формами існує залежна від різних процесів, як от хімічне та фотохімічне окисно-відновне перетворення, потрапляння в атмосферу/розчинення та реакції адсорбції/десорбції на природних об'єктах, рівновага [6]. Підтверджено, що найбільшими забруднювачами довкілля сполуками хрому є відпрацьовані розчини та відходи шкіропереробних заводів, гальванічних цехів, металоплавильних заводів тощо, які містять різні кількості хрому, зокрема Cr(VI) [7]. Залежно від рН водного розчину та загальної концентрації, Cr(VI) може перебувати у різних оксіаніонних формах – хромату (CrO_4^{2-}), дихромату ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) та гідроген хромату (HCrO_4^-) [8].

Щодо шкідливості Cr(VI) остання новина на 23.07.2023 року така: “Європейський Союз планує заборонити використання хромування у виробництві автомобілів. Заборону можуть запровадити вже 2024 року, що змусить виробників шукати альтернативні рішення. Річ у тім, що для нанесення покриття використовують шестивалентний хром, який вважається в 500 разів токсичнішим, ніж дизельне паливо” [9]. Варто зазначити, що використання калій біхромату як важливого компонента антикорозійного захисту в авіабудуванні заборонено вже давно.

В останні роки спостерігається значна зацікавленість адсорбційними методами очищення різних вод від Cr(VI) поліаніліном (ПАН) та поліаніліновмісними композитами, які є економічними й ефективними методами видалення ВМ і Cr(VI) [5–6, 8, 10–11]. ПАН зарекомендував себе як універсальний адсорбент завдяки високій спорідненості до різних забруднювачів, великій площі поверхні, достатній кількості високоенергетичних активних центрів, термічній стабільності, нерозчинності у воді, простоті й економічності синтезу [12–14]. Поліанілін належить до сім'ї електропровідних полімерів (ЕПП) і його активно досліджують різні наукові колективи. Завдяки молекулярній структурі (див. схему) і можливості швидкої зміни властивих для ПАН форм-станів він є популярним полімером серед дослідників.

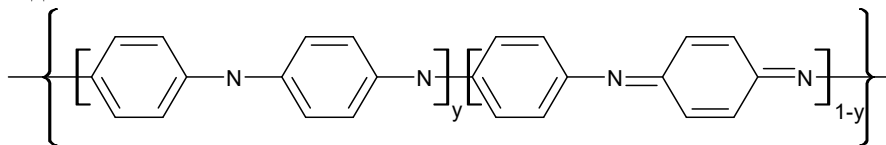


Схема молекулярної структури ПАН.
Scheme of the molecular structure of Pan.

Тут y – ступінь відновлення ПАН, коли $y = 1$, то ПАН перебуває в повністю відновленому стані (структурна одиниця бензенідного типу – (B)), її називають лейкоемальдиновою основою (ЛЕМО); коли $y = 0$, то ПАН – в повністю окисненому стані (структурна одиниця хіноїдного типу – (Q)), це пернігранілінова основа (ПНАНО); коли $0 < y < 1$, то це свідчить про допований стан, у якому співіснують B та Q структурні одиниці. Проте, коли $y = 0,5$, тобто допант є у молекулярному ланцюзі, то ПАН перебуває в проміжному стані окиснення, його провідність після допування оптимальна, а такий стан ПАН називається емеральдиновою основою (ЕМО). Зазвичай ПАН є сумішшю трьох станів, але висока частка стану ЕМО дуже бажана для отримання оптимальної продуктивності ПАН [15]. Ступінь окиснення ПАН можна змінювати від повністю відновленого стану – ЛЕМО, наполовину окисненого стану – ЕМО, до повністю окисненого стану – ПНАН. Можна також проводити і зворотний процес відновленням.

Вплив молекулярної структури ПАН на його фізико-хімічні властивості робить можливою його взаємодію з багатьма хімічними частинками і дає змогу створити широкий спектр адсорбентів, зокрема і важких металів [13].

Синтез поліаніліну недорогий з огляду на використовувані речовини та умови проведення, а також дуже простий. У результаті синтезу утворюється порошок ПАН, а за умови використання підкладок-матриць чи електродів отримують плівки. Поліанілін використовується в багатьох застосуваннях – хімічних та електрохімічних сенсорах [16–17], біосенсорах [16, 18], суперконденсаторах [19], електрохімічних накопичувачах енергії [15, 20], фотокаталізі [21], мікрохвильовому поглинанні [22], антикорозійному захисті металів [23], адсорбентів ВМ [11], адсорбентів Cr(VI) [14, 24] тощо.

Поліанілін у формі-стані ЛЕМ та ЕМ у кислотному середовищі відновлює Cr(VI) до форми Cr(III), оскільки Cr(VI) є сильним окисником стосовно ПАН, а відновлення Cr(VI) призводить до іммобілізації хрому адсорбентом завдяки осадження у вигляді Cr(III) [11, 14, 24]. Після видалення хрому поліаніліновий адсорбент можна багаторазово регенерувати і повторно використовувати, забезпечуючи досить високу ефективність видалення Cr(VI) із забруднених вод. Чудова здатність ПАН як донора електронів є найважливішою причиною його застосування для відновлення Cr(VI). Отже, розробці та виготовленню мікро- та нанокомпозитів на основі ПАН і різних матеріалів привертано значну увагу щодо видалення ВМ через їхню швидку кінетику адсорбції, високу адсорбційну здатність, а також можливість повторного використання.

Поліетилентерефталат (ПЕТ) довголанцюговий полімер, що належить до класу поліестерів, який синтезують з терефталевої кислоти та етиленгліколю. ПЕТ у чистому вигляді є аморфним склоподібним матеріалом. Під впливом прямого модифікування добавками чи термічної обробки розплаву ПЕТ набуває кристалічність. Світове виробництво ПЕТ у різному вигляді, особливо волокон, становить понад 50 % світового виробництва синтетичних волокон [25]. Наприкінці 1950-х років ПЕТ вперше розробили і як плівку для видео-, фото- та рентгенівських плівок на додаток до вже використовуваної гнучкої упаковки. Пізніше ПЕТ був модифікований для використання у формованих під тиском та екструдованих виробках, здебільшого армованих скловолокном. На початку 1970-х років ПЕТ

вперше використали для створення перших орієнтованих тривимірних структур – небитких пляшок. Це дало початок інтенсивного використання ПЕТ для створення посуду різної форми, який заповнив полиці супермаркетів і магазинів. Багато компаній виробляють первинний ПЕТ у всьому світі, даючи йому різні торгові назви: “Arnite”, “Diaden”, “Mylar” тощо [26].

Крім харчової промисловості, ПЕТ знайшов своє застосування для синтезу композитів із електропровідними полімерами [27]. Субстрати з ПЕТ є найпопулярнішими підкладками для нанесення ПАН [28–32].

Нанесення ПАН на механічно міцні, хімічно стійкі та гнучкі плівки-підкладки з ПЕТ розширює можливості його використання. Важливим з яких може бути створення адсорбентів важких металів, і хрому зокрема. Залежно від призначення товщину плівок ПАН можна контролювано регулювати, підбираючи відповідні концентрації реагентів або повторно виконувати процедуру нанесення різної кількості шарів на поверхню попередньо отриманих плівок ПАН на поверхні субстратів [32]. Атом нітрогену періодично розміщений у макромолекулах ПАН з наявною парою електронів є чудовим адсорбційним центром, який сприяє електро-статичній адсорбції йонів Cr(VI) та йонів важких металів.

Пошук нових можливостей утворення ефективних адсорбентів на основі мікрота нанорозмірного ПАН розширює можливості таких матеріалів, зокрема для апробування як адсорбентів йонів Хрому з вод різного походження. Особлива увага, крім досягнення високої адсорбційної ємності ПАН, полягає у вирішенні проблеми вторинного забруднення очищених вод адсорбентом. Однак досі цьому аспекту приділялося занадто мало уваги. Закріплення мікрота нанорозмірних частинок ПАН на поверхні різних носіїв може стати вирішенням цих проблем.

Залежно від призначення плівок ПАН їхню товщину можна регулювати від кількох нанометрів до декількох мікрон, підбираючи відповідні концентрації реагентів або повторно виконувати процедуру нанесення плівок на уже сформовані на поверхні. За цих умов нанесення плівок ПАН суттєво збільшується і площа їхніх поверхонь. Плівки ПАН на ПЕТ підкладках достатньо стійкі до різних впливів і можуть мати ще й інші потенційні використання. Самі ж матриці, зокрема ПЕТ, є стійкими до середовищ, які містять сполуки хрому, а плівки ПАН добре адгезовані до підкладки-матриці.

Отже, відштовхуючись від властивостей ПАН, нанесеного на плівки “традиційного” полімеру ПЕТ, цікаво було дослідити його адсорбційні властивості стосовно Cr(VI). За допомогою подібних зразків також легко досліджувати кінетику перебігу адсорбційного процесу за допомогою електронних спектрів.

Експериментальна частина

Методика експерименту

Для синтезів ПАН використовували анілін (Ан) та амоній пероксодисульфат (АПС) фірми “Aldrich”. Анілін перед дослідженням переганяли у вакуумі. Цитратна кислота (ЦК) “х. ч.”. Усі розчини готували на дистильованій воді. Як субстрат використовували плівковий поліетилентерефталат (ПЕТ) марки XEROX товщиною ~90 мкм із розмірами 4×5 см. Плівку ПАН на ПЕТ субстраті синтезували хімічною поліконденсацією аніліну *in situ* відповідно до методики, описаної в [33, 34].

Оптичні спектри (ОС) зразків ПЕТ/ПАН записували на спектрофотометрі Cadas 100 стосовно плівок ПЕТ у межах 350–900 нм, міжточковий інтервал становив 10 нм. Ефективну товщину (d , нм) плівки ПАН розраховували за оптичним спектром, використовуючи відому формулу [32].

Метод визначення маси адсорбента (плівки)

Масу адсорбента розраховували, враховуючи розміри плівки ПАН на ПЕТ субстраті з врахуванням густини ПАН ($\sim 1,23$ г/см³). Товщина плівки ПАН, визначена за оптичним спектром, становила $\sim 350 \pm 10$ нм.

Приготування стандартного вихідного розчину Cr(VI)

Для приготування 1000 мг/л розчину Cr(VI) наважку 2,830 г дихромату калію (K₂Cr₂O₇) розчиняли в дистильованій воді, а інші концентрації, а саме 10, 20, 30, 40, 50 мг/л готували розведенням вихідного розчину.

Методика проведення адсорбційних досліджень

В 350 мкл розчину Cr(VI) відповідної концентрації у кварцовій кюветі товщиною 1 см поміщали плівку ПЕТ/ПАН розміром $\sim 1 \times 3,8$ см, фіксували час і записували ОС “плівка ПЕТ/ПАН-Cr(VI)” (рис. 1, а). Наступні спектри записували через певні проміжки часу. Кількість адсорбованих оксіаніонів Cr(VI) визначали за градуальною кривою (рис. 1, б). Температура дослідів становила $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Адсорбційні дослідження проводили без додаткового підкислення розчинів сорбтиву, а фактично використовували рН, яке створювалось у плівці ПАН кислотою-допантом у процесі синтезу.

Відсоток поглинання (P %) Cr(VI) плівками ПЕТ/ПАН з розчину розраховували за рівнянням

$$P \% = 100 (C_0 - C_t) / C_0, \quad (1)$$

а адсорбцію (A_t) в певний час – за рівнянням

$$A_t = (C_0 - C_t) V / m, \quad (2)$$

де A_t – кількість Cr(VI) адсорбованого за певний час, мг/г; C_0 – початкова концентрація Cr(VI), мг/г; C_t – концентрація Cr(VI) в певний момент часу, мг/л; V – об’єм розчину, л; m – маса адсорбента, використаного в експерименті, г.

Витримування плівки ПЕТ/ПАН у розчині Cr(VI) призводить до зміни її електронного спектра, подібного до спектра перніграніліну [35]. Витримування цієї плівки після адсорбції у розчині NaOH знову ж таки призводило до зміни ОС (див. рис. 1, крива 3), а повторне допування у розчині ЦК призводило до ОС вихідної плівки (див. рис. 1, крива 4).

Для дослідження можливостей повторного використання плівки ПЕТ/ПАН для видалення Cr(VI) проводили десорбцію Хрому з плівки в 1 М розчині NaOH упродовж 30 хв та витримували у розчині 0,5 М ЦК упродовж 24 год.

Результати та обговорення

Кінетичні параметри адсорбції Cr(VI) плівками ПАН

Відомо, що початкова концентрація (C_0) адсорбату забезпечує важливу рушійну силу та силу притягання для подолання всіх опорів масопередачі оксіаніонів Cr(VI) між водним розчином і поверхнею адсорбента [36]. Для дослідження впливу різних початкових концентрацій Cr(VI) на перебіг адсорбційного процесу було проведено

експерименти з адсорбції Cr(VI) плівкою ПАН, осадженою на гнучкий ПЕТ субстрат. Вплив різних початкових концентрацій розчинів Cr(VI) на адсорбційну здатність від часу адсорбції зображено на рис. 2. Як бачимо з рис. 2, адсорбційна рівновага встановлюється упродовж ~130–160 хв.

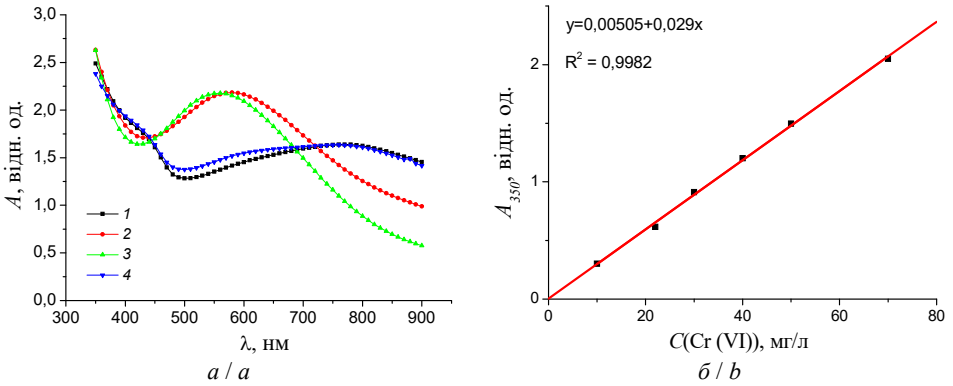


Рис. 1. Оптичні спектри плівки ПЕТ/ПАН: а) 1 – після синтезу; 2 – після адсорбції Cr(VI); 3 – п. 2 + витримка у розчині NaOH; 4 – п. 3 + витримка в розчині ЦК; б) градувальний графік: залежність оптичного поглинання від концентрації Cr(VI).

Fig. 1. Optical spectra of PET/PAN film: a) 1 – after synthesis; 2 – after Cr(VI) adsorption; 3 – clause 2 + exposure in NaOH solution; 4 – clause 3 + exposure in a solution of CA. b) grading graph: Dependence of optical absorption on Cr(VI) concentration.

З рис. 2 бачимо, що для досягнення максимального значення величини адсорбції необхідний різний час, який залежить від початкових концентрацій оксіаніонів Cr(VI). Швидка адсорбція Cr(VI) в початкові періоди часу зумовлена ефектом поверхневих функціональних груп ПАН на плівці і триває доти, доки ці функціональні активні центри не будуть повністю зайняті. Після цього оксіаніони Cr(VI) дифундують у пори ПАН і процес адсорбції триває далі. Швидка адсорбція Cr(VI) відбувається, очевидно, на поверхні, тоді як тривала адсорбція плівкою ПАН зумовлена головно сорбцією, яка залежить від дифузії Cr(VI). Дифузія молекул сорбата в пори сорбента часто є лімітуючою стадією процесу адсорбції. Тому для аналізу процесу адсорбції Cr(VI) із розчину плівкою ПАН застосовано модель внутрішньочастинкової дифузії Вебера-Морріса, лінійне рівняння якої набуло вигляду [37]

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C, \quad (3)$$

де K_{id} – константа швидкості дифузії в середині частинки ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1/2}$), а C – константа, яка характеризує товщину поверхнього (приграничного) шару; високі значення C засвідчують більший ефект поверхнього шару, і навпаки.

Графічну залежність q_t від $t^{0.5}$ (див. рис. 3) ми використали для отримання параметрів моделі Вебера-Морріса (див. табл. 1).

Як бачимо з рис. 3, характер залежностей є мультилінійним (три лінійні ділянки), засвідчили, що адсорбція Cr(VI) – багатостадійний процес, який проходить три послідовні стадії.

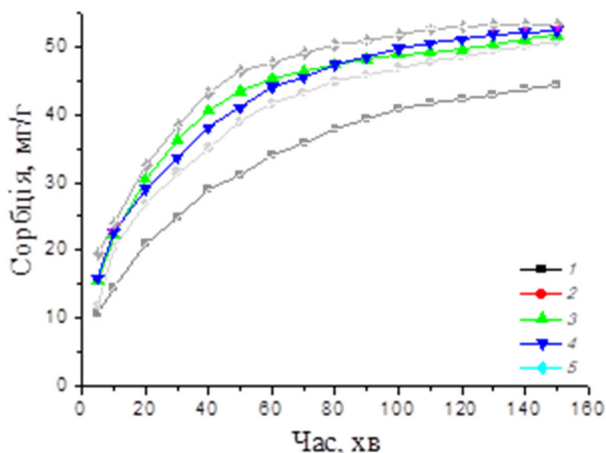


Рис. 2. Кінетика сорбції Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН. Концентрація Cr(VI), мг/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

Fig. 2. Kinetics of Cr(VI) sorption by PET/PAN film. Cr(VI) concentration, mg/l: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

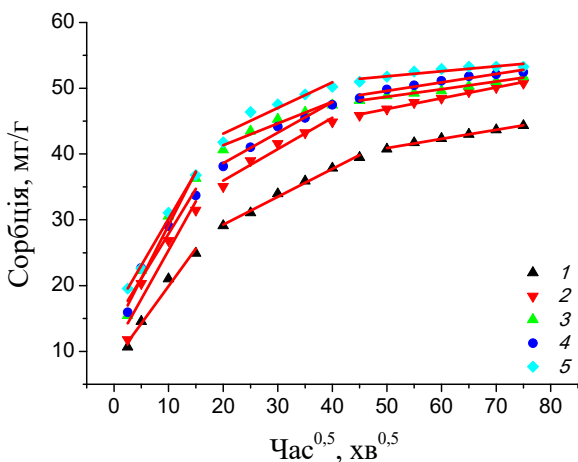


Рис. 3. Кінетика внутрішньочастинкової дифузії під час адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН.

Fig. 3. Kinetics of intraparticle diffusion during Cr(VI) adsorption on a PET/PAN film.

На першій стадії йони Cr(VI) дифундують з розчину до зовнішньої поверхні плівки ПАН та адсорбуються вільними ділянками поверхні ПАН, так звана плівкова дифузія [38]. Це найшвидша стадія, завдяки градієнту концентрації та доступності адсорбційних центрів на поверхні плівки ПАН [39], що підтверджують значення k_{fd} (див. табл. 1). На другій стадії продовжується заповнення адсорбційних центрів на поверхні плівки оксіаніонами Cr(VI) та відбувається дифузія у

внутрішній об'єм агрегатів макромолекул, що утворюють плівку ПАН – дифузія всередині частинок [40]. Процес адсорбції сповільнюється, значення k_{id} цієї стадії зменшується для всіх значень початкової концентрації розчинів Cr(VI) (див. табл. 1), через зменшення адсорбційних центрів і градієнта концентрації з плином часу. Третя стадія – поступовий процес адсорбції, а саме сорбції оксіаніонів в макромолекулярних клубках ПАН, що наближається до рівноваги, характеризується найнижчим значенням k_{id} (див. табл. 1).

Таблиця 1

Параметри адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН відповідно до моделі Вебера-Морріса

Table 1

Parameters of Cr(VI) adsorption on the PET/PAN film according to the Weber-Morris model

$C_0(\text{Cr(VI)})$, мг/л	Внутрішньочастинкова дифузія								
	перша лінійна ділянка			друга лінійна ділянка			третя лінійна ділянка		
	$\frac{k_{id},}{\Gamma \cdot \text{хв}^{-2}}$	R^2	C	$\frac{k_{id},}{\Gamma \cdot \text{хв}^{-2}}$	R^2	C	$\frac{k_{id},}{\Gamma \cdot \text{хв}^{-2}}$	R^2	C
10	1,1404	0,9714	8,525	0,4233	0,9906	20,800	0,1386	0,9926	33,979
20	1,4335	0,8930	10,549	0,5438	0,9483	24,764	0,1692	0,9935	38,297
30	1,6301	0,9597	12,902	0,3809	0,9356	33,461	0,1246	0,9836	42,346
40	1,3624	0,9349	14,270	0,4634	0,9697	29,346	0,1280	0,9420	43,205
50	1,2988	0,9866	16,726	0,2607	0,9948	39,832	0,0767	0,8226	47,976

Як бачимо з табл. 1, кореляційні коефіцієнти (R^2) для всіх трьох ділянок є досить високими значеннями, що підтверджує правильність вибраного підходу для опису процесу адсорбції оксіаніонів Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН. Отже, у процесі адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН беруть участь поверхнева (плівкова) адсорбція та передуюча адсорбції внутрішньочастинкова дифузія [41–42].

Ефективний метод проведення адсорбції потребує певного сорбційного середовища, яке сприяє швидкому повному видаленню забруднюючих речовин з конкретного розчину полутанта [12]. З метою визначення природи процесу адсорбції (фізична чи хімічна) вивчено кінетику адсорбції Cr(VI) плівкою ПАН. Аналіз проводили за допомогою двох кінетичних моделей: моделі псевдо-першого та псевдо-другого порядків, відповідно. Кінетика адсорбції відображає час досягнення рівноваги конкретних іонів адсорбату на поверхні адсорбента.

На рис. 4 зображено кінетичні криві псевдо-першого та псевдо-другого порядків сорбції Cr(VI) плівкою ПАН на ПЕТ підкладці, відповідно, лінеаризовані форми яких можна зобразити за допомогою рівнянь [40]:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t \quad (4)$$

$$t/q_t = t/q_{\max} + 1/(k_2 q_{\max}^2), \quad (5)$$

де q_t – концентрація розчиненої речовини, мг/г, сорбованої упродовж часу t , хв; q_{\max} – максимальна сорбція йона металу, мг/г; k_1 і k_2 – константи Лагергрена для

швидкостей реакцій псевдо-першого, (хв^{-1}) та псевдо-другого порядків, ($\text{г}/(\text{мг хв})$), відповідно.

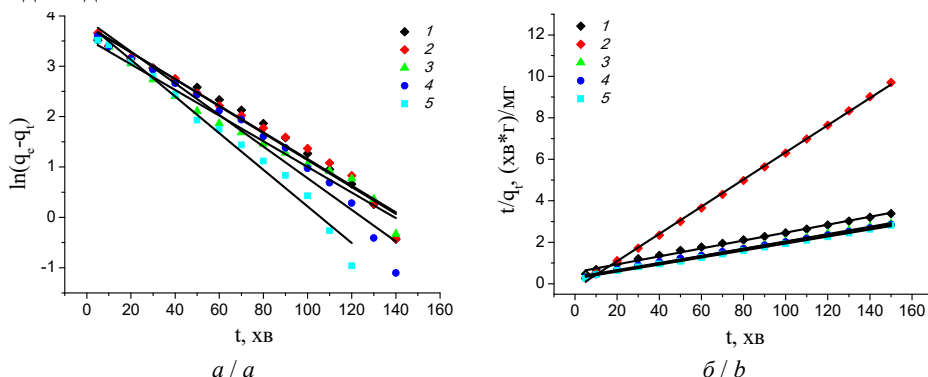


Рис. 4. Кінетичні криві псевдо-першого (а) та псевдо-другого (б) порядків для процесу сорбції Cr(VI) зразком ПЕТ/ПАН. Концентрація Cr(VI), мг/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

Fig. 4. Kinetic curves of the pseudo-first (a) and pseudo-second (b) orders for the process of Cr(VI) sorption by the PET/PAN sample. Cr(VI) concentration, mg/l: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

Як бачимо з рис. 4, експериментальні точки практично ідеально лягають на пряму. Кінетичні параметри, визначені за результатами опрацювання залежностей, наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Параметри кінетичних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків для адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН

Table 2

Parameters of the kinetic models of pseudo-first- and pseudo-second order for Cr(VI) adsorption on the PET/PAN film

$C_0(\text{Cr(VI)}),$ мг/л	q_e (експ), мг/г	Кінетична модель					
		псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку		
		$k_1, \text{хв}^{-1}$	R^2	q_e (розр), мг/г	$k_2, \text{г мг}^{-1} \text{хв}^{-1}$	R^2	q_e (розр), мг/г
10	44,31	0,0267	0,9737	45,10	$2,39 \cdot 10^{-3}$	0,9941	71,74
20	50,77	0,0264	0,9741	44,85	$7,31 \cdot 10^{-3}$	0,9995	74,18
30	51,75	0,0254	0,9798	34,68	$6,75 \cdot 10^{-3}$	0,9995	77,88
40	52,45	0,0314	0,9675	50,31	$8,80 \cdot 10^{-4}$	0,9975	77,46
50	53,29	0,0364	0,9807	47,27	$3,26 \cdot 10^{-3}$	0,9982	110,50

Відповідність кінетичної моделі для опису кінетичних даних оцінюється за значеннями коефіцієнтів кореляції (R^2), як зазначено в табл. 2. Вищі значення R^2 для моделі псевдо-другого порядку простежуються для всіх досліджуваних концентрацій Cr(VI), що свідчить про ліпше узгодження з моделлю псевдо-другого порядку. Однак значення q_e , отримані з моделі псевдо-першого порядку, близькі до експе-

риментальних значень q_e , що свідчить про участь кінетичного механізму псевдо-першого порядку в цій адсорбційній системі [12].

Хемосорбційну природу адсорбції Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН підтверджує також кінетична модель Еловіч (Elovich), яка описує хемосорбцію на неоднорідних адсорбуючих поверхнях (гетерогенних адсорбентах) та виражається рівнянням [43]

$$q_t = (1/\beta) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + (1/\beta) \cdot \ln(t), \quad (6)$$

де q_t – сорбційна здатність у момент часу t (мг/г); α – початкова швидкість адсорбції (мг·г⁻¹·хв⁻¹); β – коефіцієнт десорбції (г/мг).

На рис. 5 зображено залежності сорбції (q_t) Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН від $\ln(t)$ за різних початкових концентрацій адсорбату.

Значення α і β розраховано за точкою перетину та нахилом лінійної залежності q_t від $\ln(t)$ (рис. 5) та записано до табл. 3.

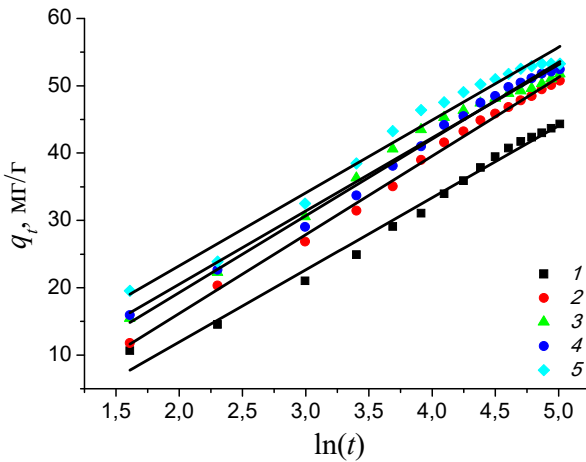


Рис. 5. Кінетика сорбції (q_t) Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН в напівлогіарифмічних координатах. Концентрація Cr(VI), мг/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

Fig. 5. Kinetics of the sorption (q_t) of Cr(VI) by a PET/PAN film in semi-logarithmic coordinates. Concentration of Cr(VI), mg/l: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

Як бачимо з табл. 3, коефіцієнти кореляції вище 0,98, що свідчить про переважну хімічну природу адсорбції хрому плівкою ПАН. Аналіз отриманих результатів підтверджує, що швидкість адсорбції значно вища, ніж коефіцієнт десорбції, що є сприятливою умовою для адсорбції Cr(VI) [43], і може підтверджувати хемосорбцію відновлених поліаніліном іонів Cr(III).

За результатами досліджень визначено величину сорбції Cr(VI) та відсоток видалення Cr(VI) із водних розчинів (див. рис. 6, а), а також (див. рис. 6, б), відповідно.

Часто за максимальні значення величини адсорбції використовують значення, отримані за рівнянням ізотерм адсорбції, зокрема Ленгмюра та Фрейндліха [43], які є теоретичними і не завжди відповідають практичним результатам. Адсорбційні дані, які ми отримали, проаналізовано з використанням двопараметричних моделей

адсорбції, а саме лінеаризованих ізотерм: Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радуш-кевича та Тьомкіна [44]

Таблиця 3

Параметри моделі Еловіч для адсорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН

Table 3

Elovich model parameters for Cr(VI) adsorption on PET/PAN film

$C_0(\text{Cr(VI)}),$ мг/л	R^2	$\alpha, \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$	$\beta, \text{г/мг}$
10	0,9866	4,4199	0,0934
20	0,9965	6,3158	0,0856
30	0,9835	9,7216	0,0919
40	0,9933	8,3853	0,0878
50	0,9778	12,5702	0,0924

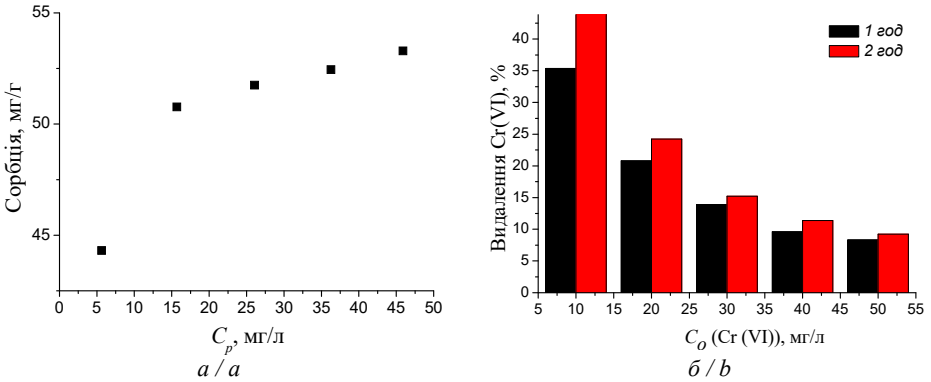


Рис. 6. Ізотерма сорбції Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН (а) та залежність відсотка видалення Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН від часу контакту (б), хв: 1 – 60; 2 – 120.

Fig. 6. (a) Isotherm of Cr(VI) sorption by PET/PAN film and (b) the dependence of the percentage of Cr(VI) removal by PET/PAN film versus contact time, min: 1 – 60; 2 – 120.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \tag{8}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \tag{9}$$

$$\ln q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \varepsilon^2 \tag{10}$$

$$q_e = RT/b_T \ln K_T + RT/b_T \ln C_e, \tag{11}$$

де C_e – рівноважна концентрація оксіаніонів Cr(VI), (мг/л); q_e – рівноважна кількість розчиненої речовини, (мг/г); q_{\max} – максимальна кількість Cr(VI), сорбованого на одиницю маси сорбенту, (мг/г); K_L – константа ізотерми Ленгмюра, (л/мг); K_F ((мг/г)/(мг/л)ⁿ) та n – константи Фрейндліха; q_{DR} (мг/г) і K_{DR} (моль²/кДж²) –

константи ізотерми Дубініна-Радушкевича, а ε – потенціал Поляні; K_T – рівноважна константа зв'язування при максимальній енергії зв'язку, (л/г), а b_T – константа Тьомкіна, пов'язана з теплою адсорбції (Дж/моль). Лінеаризовані залежності для проаналізованих моделей ізотерм адсорбції зображено на рис. 7.

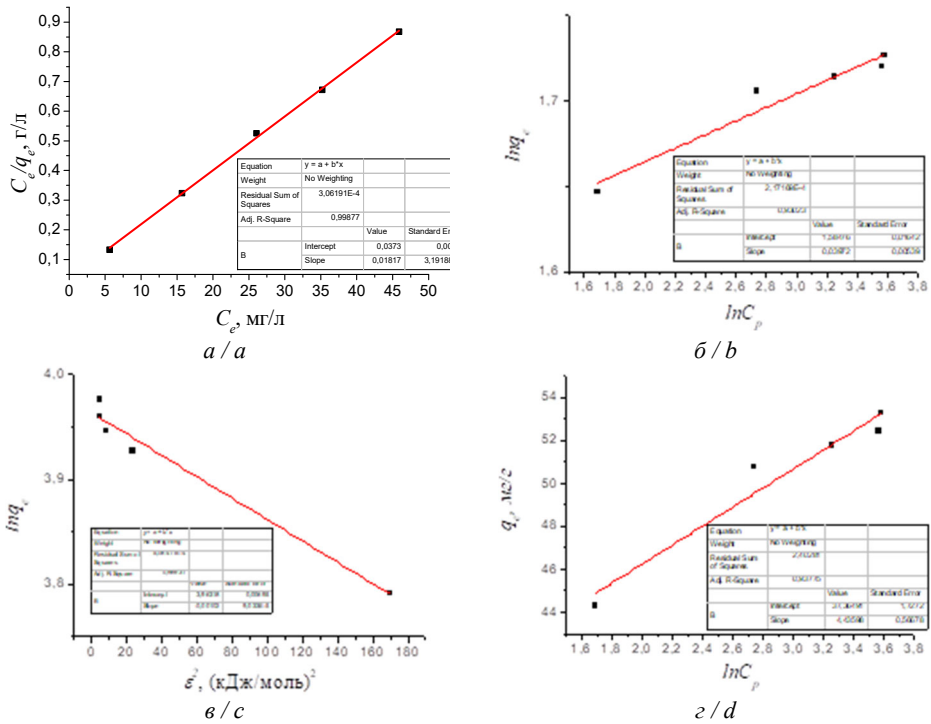


Рис. 7. Двопараметричні ізотерми сорбції Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН, отримані за допомогою методів: а) Ленгмюра; б) Фрейндліха; в) Дубініна-Радушкевича; г) Тьомкіна.

Fig. 7. Two-parameter isotherms of Cr(VI) sorption on the PET/PAN film obtained accordingly to the following methods: a) Langmuir; b) Freundlich; c) Dubinin-Radushkevich; d) Temkin.

Порівняння значень коефіцієнтів кореляції (див. табл. 4) виявило, що R^2 для ізотерми Ленгмюра є вищим, ніж для інших ізотерм, засвідчуючи, що модель Ленгмюра краще підходить для пояснення даних адсорбції оксіаніонів Cr(VI) на плівці ПЕТ/ПАН, ніж інші моделі.

Високі значення коефіцієнтів кореляції (R^2), отримані для ізотерми Ленгмюра (див. табл. 4), підтверджують, що адсорбція Cr(VI) відбувається, в основному, шляхом хемосорбції через однорідний моношаровий розподіл на активних центрах, наявних на поверхні плівки ПАН.

Величина середньої вільної енергії адсорбції (E), розрахована за моделлю Дубініна-Радушкевича, дає змогу наближено охарактеризувати природу процесу адсорбції. Середню енергію процесу сорбції (E) можна визначити за допомогою рівняння [40]

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \tag{12}$$

де K_{DR} (моль²/кДж²) – константа ізотерми Дубініна-Радушкевича.

Таблиця 4

Параметри лінеаризованих ізотерм Ленгмюра, Фрейдліха, Дубініна-Радушкевича і Тьомкіна для адсорбції Cr(VI) на плівці ПАН

Table 4

Parameters of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin linearized isotherms for Cr(VI) adsorption on the PAN film

Експериментальна q_e , мг/Г		53,29	
<i>Ізотерма Ленгмюра</i>			
q_{max} , мг/Г	K_L , л/мг	R^2	
55,06	0,487	0,9988	
<i>Ізотерма Фрейдліха</i>			
K_F , (мг/Г)/(л/мг) ^{1/n}	$1/n_F$	R^2	
38,44	0,03972	0,9302	
<i>Ізотерма Дубініна-Радушкевича</i>			
q_{DR} , мг/Г	K_{DR} , (моль/кДж) ²	E , кДж/моль	R^2
52,62	0,00102	22,14	0,9693
<i>Ізотерма Тьомкіна</i>			
K_T , (л/г)	b_T , кДж/моль	R^2	
4550,99	0,55	0,9378	

Як бачимо з отриманих результатів (див. табл. 4), адсорбція Cr(VI) на плівці ПАН характеризується високим значенням вільної енергії адсорбції, яка відповідає хімічній сорбції ($E > 8$ кДж/моль) [45]. Зазначимо, що низьке значення константи b , розрахованої за моделлю Тьомкіна (див. табл. 4), свідчить про про хімічну взаємодію сорбент-сорбат [46].

За допомогою ізотерми Ленгмюра можна визначити фактор розділення (R_L) [39]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \tag{13}$$

де b – константа рівняння Ленгмюра, л/мг; C_0 – початкова концентрація адсорбата, мг/л.

Розраховані значення фактора розділення для розчинів Cr(VI) різних початкових концентрацій записано до табл. 5.

Як бачимо з табл. 5, розраховане значення безрозмірного параметру R_L перебуває в межах від 0,170 до 0,039, засвідчуючи, що адсорбція Cr(VI) на поверхні ПЕТ/ПАН дуже сприятлива ($0 < R_L < 1$) [43].

Дослідження адсорбції-десорбції ми провели, щоб визначити придатність матеріалу для подальшого багаторазового використання. Отримані результати досліджень зображено на рис. 7.

Таблиця 5

Значення фактора розділення для різних початкових концентрацій Cr(VI)

Table 5

The value of the separation factor for different initial concentrations of Cr(VI)

C_0 Cr(VI), мг/л	R_L
10	0,170
20	0,093
30	0,064
40	0,049
50	0,039

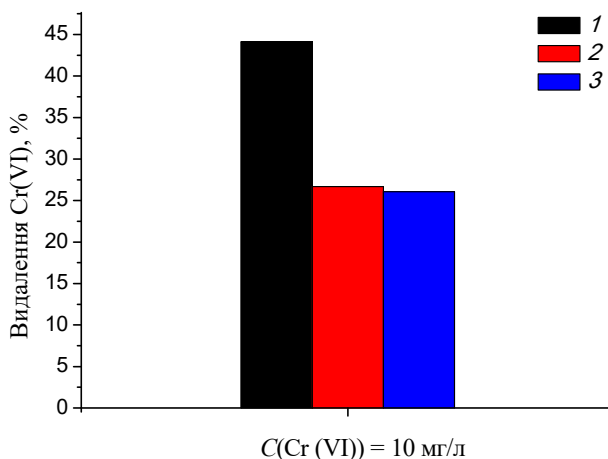


Рис. 7. Гістограма відсотка видалення Cr(VI) плівкою ПЕТ/ПАН для різної кількості циклів адсорбції: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3. Товщина ПАН 351,6 нм; тривалість контакту 120 хв.

Fig. 7. Histogram of the percentage of Cr(VI) removal by PET/PAn film for different adsorption cycles: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3. The thickness of PAn 351.6 nm; contact time 120 min.

Дослідження адсорбції з регенованими плівками ПАН підтверджує, що ефективність видалення Cr(VI) після першого циклу зменшується на ~40 %, а після другого та третього циклів простежується незначна втрата ефективності видалення Cr(VI), відповідно. Отже, синтезовані плівки ПАН можуть бути успішно використані як адсорбент для видалення токсичного Cr(VI) і для очищення води економічним способом.

Висновки

Синтезовану на поверхні ПЕТ субстрату наноплівку плівку ПАН, використано як адсорбент для видалення оксіаніонів (Cr(VI)) з водного модельного розчину. Максимальний відсоток видалення Хрому становив 45 і 10 % для вихідної концентрації Cr(VI) 10 і 50 мг/л, відповідно. Рівноважну сорбцію Cr(VI) ПАН плівками вивчено за допомогою двопараметричних рівнянь ізотерм адсорбції. Отримані

результати підтверджують, що сорбцію Cr(VI) на ПАН плівці найкраще описує ізотерма Ленгмюра, про це свідчить найвище значення коефіцієнт детермінації ($R^2=0,9988$). Максимальна сорбційна здатність, оцінена за ізотермою Ленгмюра, становить ~ 55 мг/г. З'ясовано, що адсорбція Хрому відповідає моделі псевдо-другого порядку, а також моделі Елович, що свідчить про хімічну природу адсорбції Хрому плівкою ПАН.

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. 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. 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>).
3. Gorny J., Billon G., Noiriel 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>).
4. Qasem N.A.A., Ramy H.M., Lawal D.U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water.* 2021. Vol. 4(36). P. 1–15. (<https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>).
5. Aigbe U.O., Osibote A. A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8(6). P. 104503. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104503>).
6. Kan C.-C., Ibe A.H., Rivera K.K.P. et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environ. Res.* 2017. Vol. 4. P. 163–171. (<https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>).
7. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* 2011. Vol. 92(3). P. 407–418. (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>).
8. 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>).
9. В автомобілях хочуть заборонити хромовані деталі: у чому причина. *x-News Автомото*. Нд, 23 липня 2023. (<https://newsyou.info/2023/07/v-avtomobilyax-xochut-zaboroniti-xromovani-detali-u-chomu-prichina>).
10. Qiu B., Xu C., Sun D. et al. Polyaniline Coating with Various Substrates for Hexavalent Chromium Removal. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 334. P. 7–11. (<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.039>).
11. 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>).

12. *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>).
13. *Taghizadeh A., Taghizadeh M., Jouyandeh M. et al.* Conductive polymers in water treatment: A review. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 312. P. 113447. (<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113447>).
14. *Xiao L.M., Guang T.F., Shao H.X.* Synthesis of Polyaniline Coating on the Modified Fiber Ball and Application for Cr(VI) Removal. *Nanoscale. Res. Lett.* 2021. Vol. 16(58). P. 1–12. (<https://doi.org/10.1186/s11671-021-03509-y>).
15. *Li Z., Gong L.* Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Mater.* 2020. Vol. 13(3) P. 548. (<https://doi.org/10.3390/ma13030548>).
16. *Yang D., Wang J., Yishan Cao Y. et al.* Polyaniline-Based Biological and Chemical Sensors: Sensing Mechanism, Configuration Design, and Perspective. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2023. Vol. 5(2). P. 593–611. (<https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01405>).
17. *Diarisso A., Fall M., Raouafi N.* Elaboration of a chemical sensor based on polyaniline and sulfanilic acid diazonium salt for highly sensitive detection nitrite ions in acidified aqueous media. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018. Vol. 4. P. 1024–1034. (<https://doi.org/10.1039/C8EW00139A>).
18. *Kazemi F., Naghib S.M., Zare Y., Rhee K.Y.* Biosensing Applications of Polyaniline (PANI)-Based Nanocomposites: A Review. *Polymer Rev.* 2020. Vol. 61(3). P. 1–45. (<https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1858871>).
19. *Shabani-Nooshabadi M., Zahedi F.* Electrochemical reduced graphene oxide-polyaniline as effective nanocomposite film for high-performance supercapacitor applications. *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 245. P. 575–586. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.152>).
20. *Gojčić J., Petrović M., Jugović B. et al.* Electrochemical and Electrical Performances of High Energy Storage Polyaniline Electrode with Supercapattery Behavior. *Polymers.* 2022. Vol. 14(24). P. 5365. (<https://doi.org/10.3390/polym14245365>).
21. *Ekande O.S., Kumar M.* Review on polyaniline as reductive photocatalyst for the construction of the visible light active heterojunction for the generation of reactive oxygen species. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. P. 105725. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105725>).
22. *Rezazadeh N., Kianvash A., Zhao C., Koh A.* A study on microwave absorption properties of polyaniline/nitrile rubber/graphene/Fe₃O₄ composites with a thickness of 0.7 mm and high flexibility. *J. Appl. Polym. Sci.* 2023. Vol. 140(24). P. 53946. (<https://doi.org/10.1002/app.53946>).
23. *Reshetnyak O.V., Yatsyshyn M.M.* Chapter 8. Corrosion Protection of Aluminum and Al-Based Alloys by Polyaniline and Its Composites. *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group). 2017. P. 287–329. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357-8>).
24. *Samani M.R., Toghraie D.* Removal of hexavalent chromium from water using polyaniline/wood sawdust/ poly ethylene glycol composite: an experimental study *J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2019. Vol. 17(1). P. 53–62. (<https://doi.org/10.1007/s40201-018-00325-y>).
25. *Matthews V.* Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications. *The International Life Sciences Institute (ILSI). Report Series Editor: Dr. Kevin Yates.* 1997. P. 1–18.

26. *Sinha V, Patel M.R., Patel J.V.* Pet waste management by chemical recycling: a review. *J. Polym. Environ.* 2010. Vol. 18(1). P. 8–25. (<https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>).
27. *Hnizdiukh Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V.* Chapter 12. Surface Modification of Polymeric Materials by Polyaniline and Application of Polyaniline/Polymeric Composites // *Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / O.V. Reshetnyak, G.E. Zaikov (Eds.) – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group).* 2017. P. 423–472. (<https://doi.org/10.1201/9781315366357-12>).
28. *Kutani S., Karakışla M., Akbulut U. et al.* The conductive polyaniline/poly(ethylene terephthalate) composite fabrics. *Composites, Part A.* 2007. Vol. 38(2). P. 609–614. (<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.02.008>).
29. *Liu C.-D., Wu S.-Y., Han J.-L. et al.* Patterned Conductive Polyaniline Films Fabricated Using Lithography and In Situ Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115(4). P. 2271–2276. (<https://doi.org/10.1002/app.31349>).
30. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2014. Vol. 190. P. 398–407. (<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.005>).
31. *Mu S., Xie H., Wang W., Yu D.* Electroless silver plating on PET fabric initiated by in-situ reduction of polyaniline. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 353. P. 608–614. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.126>).
32. *Stetsiv Y.A., Yatsyshyn M.M., Nykypanchuk D. et al.* Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethyleneterephthalate substrate. *Pol. Bull.* 2021. Vol. 78 P. 6251–6265. (<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7>).
33. *Stetsiv Yu. Demko Ch., Yatsyshyn M., Pandyak N.* The kinetics of deposition of polyaniline on polyethylene and polyethylene terephthalate substrates-matrices. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2016. Vol. XLIV. P. 37–49. (In Ukraine).
34. *Stetsiv Yu., Halushchak I., Yatsyshyn M., Serkiz R.* Properties of polyaniline films deposited in situ of cellulose acetate substrate. *Visnyk Lviv University. Series Chemistry.* 2016. Vol. 57(2). P. 418–431. (In Ukraine).
35. *Stetsiv Yu., Zhuravets'ka I., Yatsyshyn M. et al.* Thin polyaniline films on a polyethylene terephthalate substrate as Cr(VI) adsorbents. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2021. T. LXVI. P. 19–33. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.019>). (In Ukraine).
36. *Dehghani M.H., Taher M.M., Bajpai A.K. et al.* Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 279. P. 344–352. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.151>).
37. *Weber W.J., Morris J.C.* Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div-ASCE.* 1963. Vol. 89(2). P. 31–60. (<https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>).
38. *Kumar R., Ansari M.O., Alshahrie A. et al.* Adsorption modeling and mechanistic insight of hazardous chromium on para toluene sulfonic acid immobilized-polyaniline@CNTs nanocomposites. *J. Saudi Chem. Soc.* 2019. Vol. 23(2). P. 188–197. (<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.06.005>).
39. *Hsini A., Naciri Y., Benafqir M. et al.* Facile synthesis and characterization of a novel 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid doped polyaniline@zinc phosphate nanocomposite for highly efficient removal of hazardous hexavalent chromium ions from water. *J. Colloid Interf. Sci.* 2021. Vol. 585. P. 560–573. (<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.036>).
40. *Bharat Ch., Debajyoti P.* Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6(2). P. 2335–2343. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.028>).
41. *Chang X., Li M., Liu Q. et al.* Adsorption–reduction of chromium(VI) from aqueous solution by phenol– formaldehyde resin microspheres. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6(52). P. 46879–46888. (<https://doi.org/10.1039/C6RA07239A>).

42. Barakat M.A., Al-Ansari A.M., Kumar R. Synthesis and characterization of Fe-Al binary oxyhydroxides/MWCNTs nanocomposite for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 63. P. 301–311. (<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.019>).
43. 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>).
44. Valizadeh K., Bateni A., Sojoodi N. et al. Magnetized inulin by Fe₃O₄ as a bio-nano adsorbent for treating water contaminated with methyl orange and crystal violet dyes. Sci. Rep-UK. 2022. Vol. 12. P. 22034. (<https://doi.org/10.1038/s41598-022-26652-7>).
45. Marsal A., Maldonado F., Cuadros S. et al. Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings. Chem. Eng. J. 2012. Vol. 183. P. 21–29. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.012>).
46. Soldatkina L.M. Equilibrium and thermodynamic studies of anthocyanin adsorption on fibrous cation exchanger FIBAN K-1. Chemistry, physics and technology of surface. 2023. Vol. 14. P. 67–75. (<https://doi.org/10.15407/hftp14.01.067>).

SUMMARY

*Yuliia STETSIV¹, Viktoriia SHINGELSKA¹, Mykhaylo YATSYSHYN¹, Anatoliy ZELINSKIY¹,
Halyna STETSIV², Oleksandr RESHETNYAK¹*

POLYANILINE NANOFILM ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE AS A Cr(VI) ADSORBENT

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

²*Lviv State College of Food and Processing Industry
of the National University of Food Technologies
Pulyuya str., 42, 79060 Lviv, Ukraine*

This work deals with the use of a polyaniline (PAn) film deposited in situ on a flexible polyethylene terephthalate (PET) substrate-matrix as an adsorbent for the adsorption and reduction of toxic Cr(VI) to less toxic Cr(III).

Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions was studied on a polyaniline film obtained on a PET matrix substrate, washed several times with distilled water after synthesis and dried at room temperature. Research on Cr(VI) adsorption was carried out from solutions of different concentrations, namely: 10; 20; 30; 40 and 50 mg/l. The change in Cr(VI) content was followed by electronic spectra using a UV-Vis spectrophotometer. It is shown that practically 80–85% of Cr(VI) is adsorbed by polyaniline films both doped with citric acid during the synthesis and additionally doped with citric acid. It was established that polyaniline is oxidized to pernigraniline during the reduction of Cr(VI) to Cr(III).

Equilibrium sorption of Cr(VI) by PAn films was studied using two-parameter levels of isotherms: Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms. The obtained results confirm that the sorption of Cr(VI) on the polyaniline film is best described by the Langmuir isotherm, as evidenced by the highest value of the coefficient of determination ($R^2=0.9988$). The maximum sorption capacity, estimated by the Langmuir isotherm, is ~55 mg/g. It was found that Cr(VI) adsorption corresponds to the pseudo-second-order model, as well as the Elovovich model, which indicates the chemical nature of Cr(VI) adsorption by the polyaniline film.

Desorption and regeneration experiments of polyaniline films on a PET matrix substrate were performed and reused for three consecutive cycles.

Adsorption studies revealed that polyaniline films on the surface of chemically resistant PET films can be effective adsorbents of Cr(VI) from aqueous solutions of low concentrations of Cr(VI). According to the research results, easy-to-prepare, ecological and effective adsorbents based on polyaniline films on flexible

film substrates made of polyethylene terephthalate can be proposed for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions.

Keywords: polyaniline, polyethyleneterephthalate, citric acid, chromium, adsorption.

Стаття надійшла: 04.06.2023.
Після доопрацювання: 22.08.2023.
Прийнята до друку: 29.09.2023.