

УДК 544.723

ПОРІВНЯННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ, МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІАНІЛІНОМ

Е.С. Яновська

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
01033, м. Київ, вул. Толстого, 12, тел.: (+38044)2393241; e-mail: elina_yanovska@ukr.net

Шляхом окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію у кислому середовищі здійснено *in situ* іммобілізацію поліаніліну на поверхні бентоніту, вермикуліту, кліноптилоліту та сапоніту. За допомогою термогравіметричного аналізу, обробки ізотерм адсорбції-десорбції азоту, кривих розподілу пор та скануючої електронної мікроскопії встановлено факт рівномірного розташування полімеру на поверхні усіх досліджених мінералів. Показано, що усі досліджені мінерали після модифікації поліаніліном виявляють високу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів Cr(VI), Mo(VI) та W(VI), при цьому найвищу зафіксовано у модифікованого сапоніту. Виявлено високу адсорбційну здатність у модифікованих поліаніліном кліноптилоліту та сапоніту щодо оксоаніонів P(V) та As(V).

Вступ

Одним із природних шляхів очищення води, який дозволяє зберегти її структуру та мінералізацію, є проходження через горизонти природних мінералів, зокрема алюмосилікатів, при якому відбувається одночасна адсорбція антропогенних забруднювачів та йонообмін, який дозволяє наситити воду біогенними макро- та мікроелементами. Для вирішення специфічних екологічних завдань, зокрема очищення промислових стічних вод, доцільно використовувати композитні матеріали на основі природних мінералів, які є доступними для багатотонажного синтезу. Такі композитні матеріали можна отримати шляхом адсорбційного чи хімічного закріплення на поверхні природних мінералів нетоксичних та дешевих нітроген- та оксигенвмісних полімерних матеріалів, яким притаманні певні йонообмінні та комплексотвірні властивості (полігексаметиленгуанідін та його похідні, поліакрилова кислота та її кополімери, полійонени тощо) [1-5]. Перспективним шляхом синтезу подібних композитів є *in situ* формування іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок природного твердого носія [6,7]. Суть даного методу полягає у формуванні полімерного шару при зануренні носія в полімеризаційне середовище. *In situ* полімеризація включає в себе два взаємопов'язані процеси: хімічний – це зростання макромолекул, та фізичний – самозбірку зростаючих полімерних ланцюгів в складні надмолекулярні структури. У результаті формується певним чином упорядкований шар полімеру, міцно адсорбований на поверхні носія. Змінюючи параметри *in situ* полімеризації можна управляти процесами формування полімерного шару для цілеспрямованого отримання матеріалів із заданими властивостями.

Поліанілін (ПАН) – один з найдавніших полімерів, відомих людству, що характеризується простою молекулярною будовою та цікавими фізико-хімічними властивостями [8-11]. Його можна синтезувати, використовуючи різні методи та підходи. Найбільш поширеними методами синтезу ПАН є хімічний та електрохімічний, проте широко застосовуються також матричний, темплатний, ферментативний, звукохімічний тощо. Основними способами іммобілізації поліаніліну на твердих

поверхнях є: хімічна полімеризація аніліну у розчині з подальшим нанесенням утвореного поліаніліну на тверду поверхню за допомогою мурашиної кислоти, *in situ* полімеризація та SIP полімеризація. SIP (Surface Initiated Polymerization) полімеризація полягає у просоченні твердої поверхні ініціатором з наступним нанесенням мономеру та формуванням на твердій поверхні полімеру [12, 13].

In situ полімеризація є одним із підвидів хімічної полімеризації поліаніліну, який дозволяє «вироснути» полімерну плівку безпосередньо на поверхні твердого носія в процесі синтезу полімеру шляхом окиснювальної полімеризації аніліну. Як окисник при цьому найчастіше використовують пероксодисульфат амонію, можливе також використання хлоратів натрію і калію, пероксиду водню, дихромату калію. Згідно з [14] використання пероксодисульфату амонію призводить до утворення полімеру з високою молекулярною масою, що має високу провідність. Згідно з [15] окиснення аніліну пероксодисульфатом проводиться в кислому середовищі, наприклад, у середовищі сульфатної або хлоридної кислоти при pH = 0.1 - 2.0 з додаванням солі амонію у якості буфера. Для збільшення виходу ПАН у реакційну систему доцільно додавати луг [15].

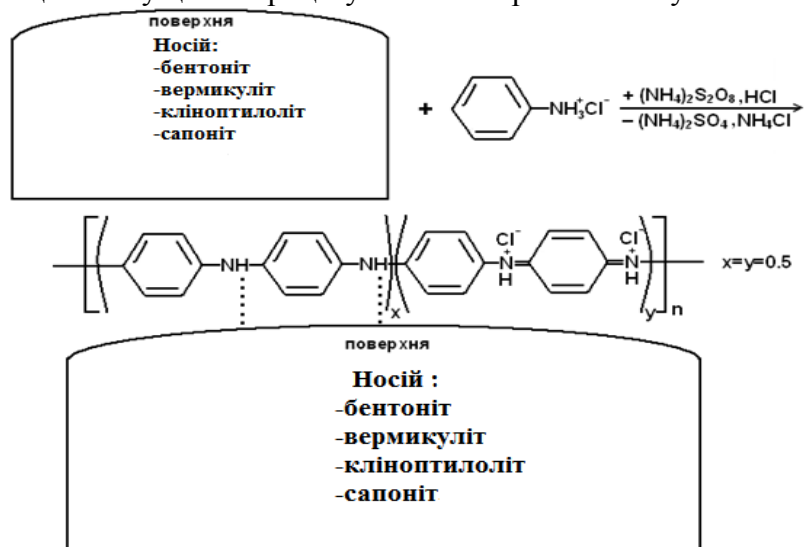
Метод *in situ* полімеризації поліаніліну може бути успішно застосований для носіїв різної форми і жорсткості. Більше того, він є єдиним способом отримання однорідного шару ПАН на пористих і порошкоподібних нанорозмірних носіях. Метод *in situ* полімеризації універсальний також щодо хімічної природи носія. Для *in situ* полімеризації аніліну шляхом окиснення пероксодисульфатом у кислому середовищі єдиним обмеженням є стабільність носія в кислих водних середовищах [16-18].

Тверді носії з *in situ* іммобілізованим поліаніліном є хорошими йонообмінниками [7, 19-22] та виявляють адсорбційну здатність щодо ряду органічних сполук, зокрема барвників, молекул ДНК [23, 24].

Метою даної роботи є дослідження структури поверхні бентоніту, вермикуліту, кліноптилоліту і сапоніту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном, і адсорбційних властивостей модифікованих мінералів щодо оксоаніонів Cr(VI), W(VI), Mo(VI), P(V), As(V) та V(V).

Експериментальна частина

In situ іммобілізацію поліаніліну на поверхні усіх природних мінералів здійснювали шляхом окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію у кислому середовищі. Схему цього процесу можна зобразити наступним чином:



У якості носіїв використовували бентоніт та вермикуліт виробництва фірми Sigma Aldrich, сапоніт Ташківського родовища Славутського району Хмельницької області, хімічний склад якого та фізико-хімічні властивості описані у [25] та

кліноптилоліт Сокирницького родовища Закарпатської області, характеристики якого відповідали ТУ У 14.5-00292540.001-2001. У експериментах використовували гранульовану фракцію кліноптилоліту з наступним розподілом частинок за лінійними розмірами: понад 0.5 мм – 40 мас. %; 0.25-0.5 мм – 22 мас. % ; 0.1-0.25 мм – 28 мас. % та меншим за 0.1 мм – 10 мас. %. Детальні методики *in situ* іммобілізації поліаніліну описані для бентоніту у [26], вермікуліту – у [27, 28], кліноптилоліту – у [29], сапоніту у [30].

Для адсорбції використовували розчини наступних солей металів: молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (х.ч.), дихромату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (х.ч.), вольфрамату амонію 2-водного $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), ванадату амонію NH_4VO_3 (х.ч.), арсенату натрію Na_3AsO_4 (х.ч.), гідрогенфосфату калію 3-водного $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

Сорбцію проводили у статичному режимі за кімнатної температури (20 °С). При цьому зразки модифікованого поліаніліном мінералу масою 0.100 г у конічних колбах контактували з розчином солі об'ємом 25-100 мл з масою кислототвірного елементу 100 мкг-1 мг при періодичному ручному перемішуванні. Для створення відповідного рН середовища використовували стандартні буферні розчини (ДСТУ 8.135:2009, виробник ВАТ «Київський завод РІАП»):

Ступінь адсорбції (R) розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - [m])/m_0 \cdot 100\%, \quad (1)$$

де m_0 – маса металу в вихідному розчині, m_{ads} – маса адсорбованого металу, $[m]$ – маса металу в рівноважному розчині після адсорбції, яку розраховували як $m = C \cdot V$, де $[C]$ – рівноважна концентрація металу і V – об'єм рівноважного розчину.

Фотометричні дослідження рівноважних розчинів оксоаніонів Cr(VI), W(VI), Mo(VI), P(V), As(V) та V(V) здійснювали згідно з методиками [32] на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія) з використанням квадратних кювет та довжиною оптичного шляху $l=1$ см.

ІЧ-спектри усіх іммобілізованих та вихідних мінералів реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням Thermo Nicolet Nexus FT-IR (США), пресуючи таблетки без використання КВг.

Термічні дослідження здійснювали на дериватографі Shimadzu DTG-60 Н (Японія) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15–1000 °С. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.

Для дослідження властивостей поверхні вихідних та модифікованих мінералів використовували метод низькотемпературної адсорбції азоту при 77.4 К. Вимірювання для ізотерм адсорбції проводили об'ємним методом за допомогою сорбтометра ASAP 2420 V1.01 (Micromeritics, США) при температурі кипіння рідкого азоту. Перед вимірюванням зразки дегазували при 60 °С. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії проводили за допомогою електронного мікроскопу Quanta 3D FEG (Німеччина).

РФА-дослідження здійснювали на дифрактометрі Empyrean (PANalytical, Нідерланди) з використанням нікелевого фільтру та лінійного детектору Pixel (CuK_α випромінювання). Вимірювання проводились при 298 К в діапазоні кутів 4-50° (2θ) з інтервалом шляху 0.025°.

Результати та їх обговорення

Для підтвердження іммобілізації молекул поліаніліну на поверхні обраних природних мінералів (бентоніту, вермікуліту, кліноптилоліту, сапоніту) були отримані та проаналізовані ІЧ-спектри вихідних та з *in situ* іммобілізованим поліаніліном

мінералів. У ІЧ-спектрах усіх модифікованих поліаніліном мінералів, на відміну від вихідних, з'являються смуги поглинання

- в області 3300-3450 cm^{-1} , які притаманні валентним коливанням N-H зв'язків поліаніліну;

- при 2850-3000 cm^{-1} , що відповідають діапазону коливань водневих зв'язків молекул поліаніліну з поверхнею мінералу;

- в області 1570-1680 cm^{-1} , які можна віднести до валентних коливань C=C зв'язків ароматичної системи поліаніліну;

- при 1550-1585 та 1450-1495 cm^{-1} , що відповідають діапазону валентних коливань C-H зв'язків бензенових кілець поліаніліну.

При 1635-1650 cm^{-1} у ІЧ-спектрах усіх мінералів присутня смуга деформаційних коливань адсорбованої води. Отримані дані добре узгоджуються з відомими літературними джерелами для поліанілінвмісних матеріалів [13, 31]

Після *in situ* модифікації поліаніліном обраним методом колір поверхні усіх досліджених мінералів набуває темно-зеленого відтінку, що свідчить про закріплення поліаніліну у вигляді емеральдинової солі (ПАН-ES) [31]. Це підтверджується і даними електронної спектроскопії. Наприклад, згідно з [27], у ЕСДВ модифікованого поліаніліном вермикуліту, на відміну від вихідного, спостерігаються широкі смуги поглинання нижче 500 нм та понад 800 нм, що належать емеральдиновій солі поліаніліну [10].

За даними термогравіметричного аналізу було встановлено, що маса закріпленого на поверхні бентоніту поліаніліну складає 2.15% від загальної маси композиту [26], вермикуліту – 18.60% [27], кліноптилоліту – 2.00% [29], сапоніту – 3.30% [30]. Ці результати добре корелюють з даними HCN-аналізу.

Методом безеталонного РСФА модифікованого поліаніліном бентоніту було встановлено значне зменшення вмісту йонів Mg^{2+} та повне видалення йонів Ca^{2+} в результаті модифікації.

Адсорбційно-структурні характеристики вихідного та модифікованого поліаніліном бентоніту (S_{num} – питома поверхня, $S_{\text{мікр}}$ – поверхня мікропор, $V_{\text{заг}}$ і $V_{\text{мікр}}$ – загальний об'єм пор і об'єм мікропор відповідно) наведені у таблиці 1. Як слідує з таблиці в результаті *in situ* модифікації поліаніліном зменшується питома площа поверхні та кількість мікропор, що свідчить про інтеркаляцію молекул поліаніліну у структуру бентоніту.

Таблиця 1. Адсорбційно-структурні характеристики вихідного та модифікованого поліаніліном бентоніту (S_{num} – питома поверхня, $S_{\text{мікр}}$ – поверхня мікропор, $V_{\text{заг}}$ і $V_{\text{мікр}}$ – загальний об'єм пор і об'єм мікропор відповідно).

Мінерал	S_{num} , $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{мікр}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{заг}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$	$V_{\text{мікр}}$, $\text{cm}^3/\text{г}$
Бентоніт	99.2	39.1	0.087	0.017
Бентоніт-ПАН	59.5	8.1	0.069	0.003

Форма ізотерм адсорбції-десорбції азоту до та після іммобілізації поліаніліну на поверхні бентоніту залишається практично незмінною і характеризується петлею гістерезису типу Н3, характерною для мезопористих матеріалів зі щілиновидними порами [26]. Це дозволяє стверджувати, що присутність поліаніліну практично не впливає на структуру поверхневого шару даного мінералу. Цей висновок підтверджують і результати аналізу діаграм розподілу розмірів пор, розрахованих з використанням методу BET. А на СЕМ-фотографіях вихідного та модифікованого поліаніліном бентоніту видно, що у той час, коли вихідний мінерал складається з

агрегатів неправильної форми різної пористості, модифікований поліаніліном бентоніт містить невелику кількість більш однорідних за розміром частинок [26].

За результати порівняння ізотерм адсорбції-десорбції азоту, діаграм розподілу розмірів пор, розрахованих з використанням методу БЕТ, рентгенфазового аналізу та СЕМ-фотографій вихідного та *in situ* модифікованого поліаніліном вермикулиту [27] можна зробити висновок, що на поверхні цього носія вдалося закріпити найбільшу кількість поліаніліну у порівнянні з іншими обраними мінералами з вертикальною інтеркаляцією полімеру у макропори мінералу та створити полімерний прошарок з більш розвиненою поверхнею за рахунок виникнення мікро- та мезопор.

На рис. 1 наведені ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідного мінералу та модифікованого поліаніліном кліноптилоліту. Як слідує з даного рисунку форма ізотерм відповідає IV типу згідно класифікації IUPAC. Оскільки як для модифікованого, так і для вихідного мінералу форма ізотерм майже не відрізняється, можна припустити, що *in situ* іммобілізація поліаніліну практично не впливає на структуру кліноптилоліту. Комп'ютерна обробка даних ізотерм методом БЕТ дозволила розрахувати питому площу поверхні, яка склала 22.1 м²/г до та 13.59 м²/г після модифікації полімером.

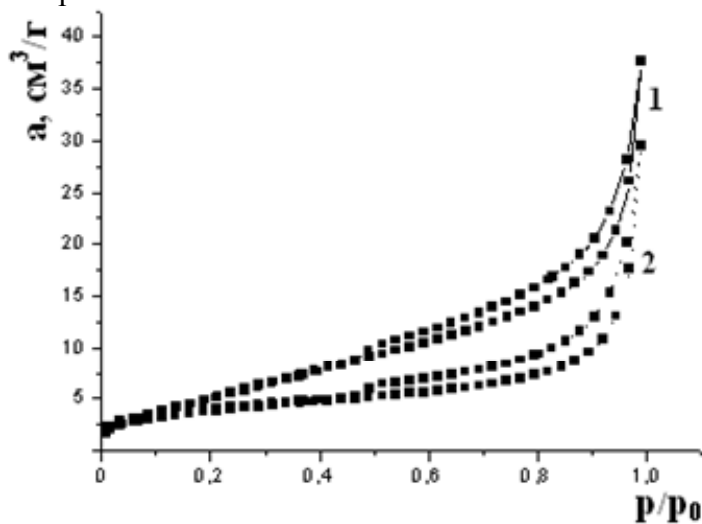


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідного (крива 1) та *in situ* модифікованого поліаніліном кліноптилоліту (крива 2).

Для кращої ілюстрації зміни структури кліноптилоліту до та після модифікації поліаніліном були побудовані діаграми розподілу розмірів пор, розраховані з використанням методу БЕТ. Згідно з отриманими даними кліноптилоліт до та після модифікації має переважно мезопористий характер і суттєвих змін у структурі мінералу після модифікації не відбувається.

Для наглядної демонстрації змін у поверхневому шарі кліноптилоліту після *in situ* модифікації поліаніліном були отримані СЕМ-фотографії зразків вихідного та модифікованого мінералу (див. рис. 2). Як видно з рисунку 2, полімер досить рівномірно вкриває усі нерівності поверхні мінералу, практично не впливаючи на його структуру.

На рис. 3 наведені ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вихідного та модифікованого поліаніліном сапоніту. Як слідує з даного рисунку, форма ізотерм відповідає IV типу згідно класифікації IUPAC. Оскільки як для модифікованого, так і для вихідного сапоніту форма ізотерм майже не відрізняється, можна зробити висновок про те, що поліанілін практично не впливає на структуру поверхневого шару сапоніту. Відмічено зменшення площі питомої поверхні з 41.48 м²/г до 20.12 м²/г в результаті

модифікації сапоніту полімером. З порівняння діаграм розподілу розмірів пор вихідного та модифікованого поліаніліном сапоніту, розрахованих з використанням методу БЕТ, слідує, що сапоніт до та після модифікації має переважно мезопористий характер, проте після модифікації поліаніліном відбувається утворення невеликої кількості макропор.

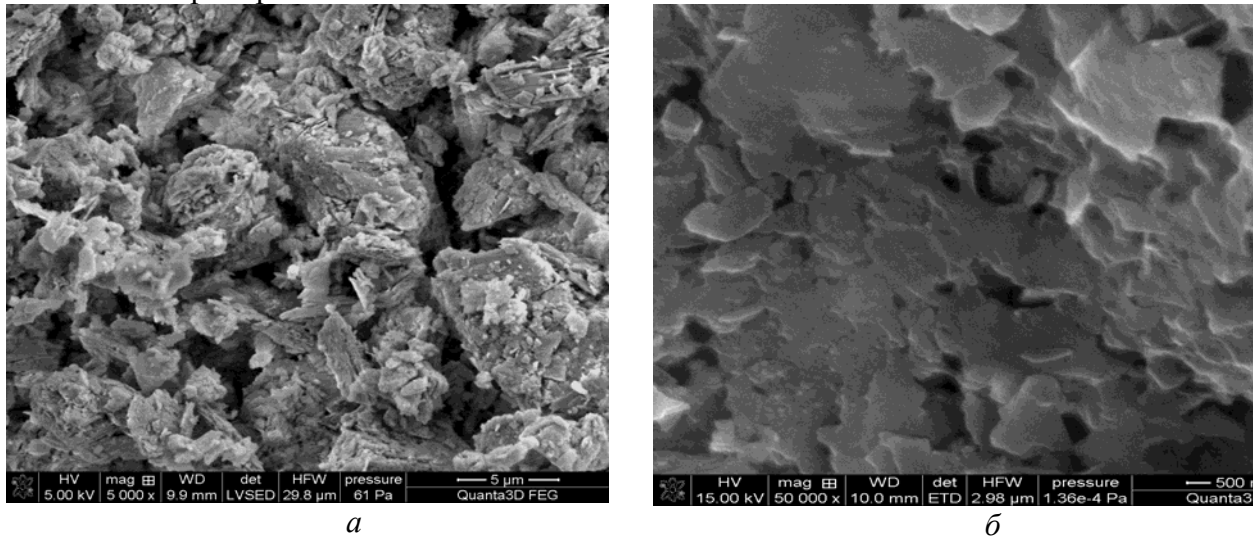


Рис. 2. СЕМ-зображення зразків вихідного (а) та модифікованого поліаніліном кліноптилоліту (б).

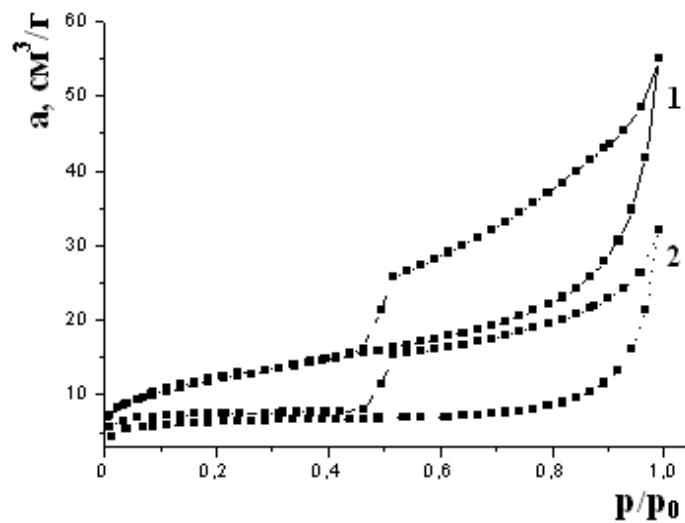


Рис. 3. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вихідного (а) та модифікованого поліаніліном сапоніту (б).

Для кращої ілюстрації змін у структурі поверхневого шару сапоніту після *in situ* модифікації поліаніліном були отримані СЕМ-фотографії зразків вихідного та модифікованого поліаніліном мінералу (див. рис. 4). Як видно з рисунку 4, у випадку сапоніту вдається отримати прошарок полімеру з переважно горизонтальним розташуванням його молекул щодо поверхні мінералу, що добре узгоджується із закономірностями проходження *in situ* полімеризації аніліну на пористих носіях [13].

Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів Cr(VI) підсумовані у таблиці 2. Як видно з даних цієї таблиці, оптимальним значенням кислотності середовища для кількісного вилучення мікрокількостей оксоаніонів Cr(VI) на поверхні усіх розглянутих природних мінералів після модифікації їх поверхні поліаніліном є кисле середовище, а саме рН 1.7.

Вочевидь це викликане адсорбційною активністю іммобілізованого поліаніліну, що добре узгоджується з літературними даними [19, 20].

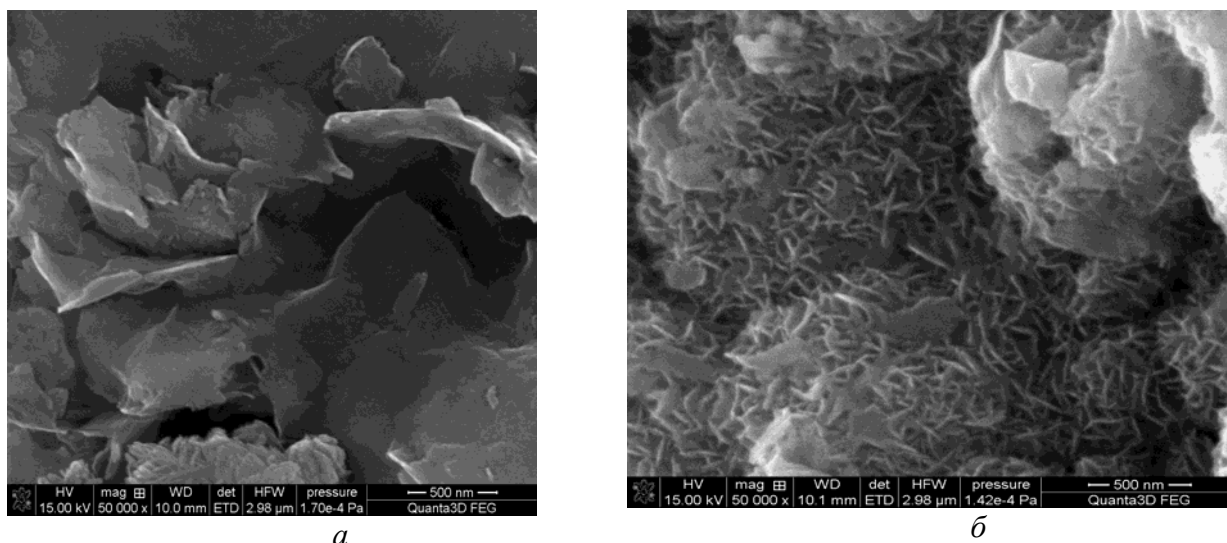


Рис. 4. СЕМ-зображення зразків вихідного (а) та модифікованого поліаніліном сапоніту (б).

Таблиця 2. Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів Cr(VI).

Модифікований мінерал	Оптимальне значення рН адсорбції	Адсорбційна ємність, ммоль/г		Відносне зростання адсорбційної ємності після модифікації, %
		вихідний мінерал	мінерал з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном	
Бентоніт [26]	1.7	0.164	0.188	14.6
Вермикуліт[28]	1.7	0.140	0.160	14.3
Кліноптилоліт [29]	1.7	2.880	5.760	100.0
Сапоніт [30]	1.7	0.150	0.950	533.3

Проте адсорбційна ємність щодо дихромат-йонів природних мінералів до та після модифікації різко відрізняється. Усі досліджені мінерали, крім кліноптилоліту, характеризуються малою адсорбційною ємністю щодо оксоаніонів Cr(VI), яка незначним чином (до 15%) зростає після модифікації для бентоніту та вермикуліту і суттєво (у 5 разів) збільшується у сапоніту. Кліноптилоліт же вирізняється високою адсорбційною здатністю щодо дихромат-йонів, яка збільшується після модифікації його поверхні поліаніліном у 2 рази. Але навіть на модифікованому поліаніліном бентоніті, на відміну від вихідного мінералу, зафіксована кількісна адсорбція до 0.01 ммоль/г, а на вермикуліті інтервал кількісного вилучення після модифікації поліаніліном зростає з 0.01 до 0.02 ммоль/г.

Згідно з [26-30] кількісне вилучення дихромат-йонів на поверхні усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів, за виключенням вермикуліту, за оптимальної кислотності середовища відбувається протягом перших декількох хвилин контакту, а на модифікованому вермикуліті вилучення аніонів Cr(VI) поступово зростає з 80 до 99.99% протягом години. Таким чином, серед розглянутих мінералів сапоніт та

кліноптилоліт виявляють високу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів Cr(VI), а вермикуліт та бентоніт – незначну.

Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів Mo(VI) підсумовані у таблиці 3. Як слідує з даних таблиці 3, досліджені природні мінерали та композитні матеріали на їх основі мають різні інтервали кислотності середовища щодо оптимальної адсорбції оксоаніонів Mo(VI):

- сапоніт до та після модифікації поліаніліном найкраще вилучає молібдат-йони з лужного середовища (рН 9) і практично індиферентний до цих йонів у водних розчинах;

- вермикуліт та кліноптилоліт найкраще адсорбують полімолібдат-йони у кислому середовищі, зокрема на фоні оксалатного буфера;

- для бентоніту, який виявив найменшу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів Mo(VI), оптимальною є їх адсорбція з водних розчинів без додавання буферів.

Адсорбційна ємність досліджених мінералів щодо оксоаніонів Mo(VI) за оптимальної кислотності середовища теж різко відрізняється і є найвищою для сапоніту, і найнижчою – для бентоніту. Проте, головним висновком, який можна зробити з аналізу даних таблиці 3, є те, що *in situ* модифікація поліаніліном незначним чином впливає на адсорбційну здатність щодо оксоаніонів Mo(VI) усіх вивчених мінералів, крім бентоніту.

Таблиця 3. Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів Mo(VI).

Модифікований мінерал	Оптимальне значення рН адсорбції	Адсорбційна ємність, ммоль/г		Відносне зростання адсорбційної ємності після модифікації, %
		вихідний мінерал	мінерал з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном	
Бентоніт [26]	дист. вода	0.014	0.048	242.8
Вермикуліт [28]	1.7	0.10	0.11	10.0
Кліноптилоліт [29]	1.7	3.0	3.3	10.0
Сапоніт [30]	9.2	5.0	5.8	16.0

Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів W(VI) підсумовані у таблиці 4. Як видно з цієї таблиці, усі досліджені мінерали виявляють високу адсорбційну здатність щодо вольфрамат-йонів. Зафіксована кількісна адсорбція міліграмових кількостей оксоаніонів W(VI) на усіх досліджених мінералах до та після *in situ* модифікації їх поверхні поліаніліном у всьому діапазоні рН, проте при подальшому збільшенні концентрації вольфрамат-йонів у вихідних розчинах було виявлено, що найширший інтервал кількісної адсорбції оксоаніонів W(VI) мають сапоніт та кліноптилоліт у слабкокислому середовищі (рН 4, фталатний буфер), а бентоніт та вермикуліт – у нейтральному водному середовищі.

In situ іммобілізація поліаніліну на поверхні досліджених мінералів найбільше підвищує адсорбційну ємність щодо вольфрамат-йонів у сапоніту. При цьому, у кліноптилоліту, який характеризується найвищою адсорбційною ємністю серед досліджених мінералів щодо вольфрамат-йонів, і має найменшу кількість іммобілізованого на поверхні поліаніліну, модифікація не призводить до подальшого зростання адсорбційної ємності.

Таблиця 4. Результати досліджень адсорбційної здатності усіх *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів W(VI).

Модифікований мінерал	Оптимальне значення рН адсорбції	Адсорбційна ємність, ммоль/г		Відносне зростання адсорбційної ємності після модифікації, %
		вихідний мінерал	мінерал з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном	
Бентоніт [26]	дист. вода	1.43	2.08	45.4
Вермикуліт [28]	дист. вода	3.8	4.2	10.5
Кліноптилоліт [29]	4.0	2.7	2.7	0
Сапоніт [30]	4.0	2.0	4.5	125.0

Результати досліджень адсорбційної здатності кліноптилоліту і сапоніту, *in situ* модифікованих поліаніліном, щодо оксоаніонів P(V) підсумовані у таблиці 5. Як слідує з цієї таблиці, дані мінерали виявляють високу адсорбційну здатність щодо фосфат-йонів у нейтральному водному середовищі, яка посилюється після модифікації їх поверхні поліаніліном. Особливо це збільшення є різким для Сокирицького кліноптилоліту (у 3 рази), але сапоніт після модифікації поліаніліном має вищу адсорбційну ємність щодо фосфат-йонів.

Таблиця 5. Результати досліджень адсорбційної здатності деяких *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів P(V).

Модифікований мінерал	Оптимальне значення рН адсорбції	Адсорбційна ємність, ммоль/г		Відносне зростання адсорбційної ємності після модифікації, %
		вихідний мінерал	мінерал з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном	
Кліноптилоліт [29]	дист. вода	4.0	12.0	200.0
Сапоніт [30]	дист. вода	10.0	18.0	80.0

На модифікованому вермикуліті оксоаніони P(V) вилучаються в усьому дослідженому інтервалі рН середовища, проте їх кількісна адсорбція не зафіксована, а максимальний ступінь вилучення 100 мкг фосфору у складі фосфат-йонів складає близько 70% у слабкислому середовищі (рН = 4). Бентоніт до та після модифікації поліаніліном не виявляє адсорбційної активності щодо фосфат-йонів.

Арсенат-йони максимально адсорбуються кліноптилолітом та сапонітом, *in situ* модифікованими поліаніліном, у нейтральному та слаболужному середовищі. Адсорбційна ємність цих мінералів щодо арсенат-йонів після модифікації поліаніліном за оптимальної кислотності середовища зростає у 3 рази (див таблицю 6). Показано, що на модифікованому кліноптилоліті арсенат-йони вилучаються протягом кількох хвилин контакту, а на поверхні модифікованого сапоніту адсорбція арсенат-йонів відбувається повільніше: 50-60% від максимально можливого вилучаються протягом декількох хвилин, а решта – поступово протягом доби. На бентоніті та вермикуліті адсорбція арсенат-йонів є незначною і тому детально не вивчалась.

Встановлена відмінність досліджених мінералів, *in situ* модифікованих поліаніліном, щодо адсорбції оксоаніонів V(V). У той час коли кліноптилоліт та сапоніт не виявили значної адсорбційної активності щодо цих йонів, наприклад, модифікований поліаніліном кліноптилоліт вилучає з 300 мкг ванадію, наявного у складі ванадат-йонів у вихідних розчинах (без додавання буферів), тільки 35%, а при

пониженні та підвищенні рН буферними розчинами ступінь вилучення ще знижується. Бентоніт та вермикуліт вилучали у діапазоні рН від 4 до 8 до половини з 300 мкг ванадію, наявного у вихідних розчинах (модифікований поліаніліном бентоніт – 49.40% при рН 8, вермикуліт – 46.67% за тих же умов). При цьому на обох модифікованих мінералах час встановлення адсорбційної рівноваги при адсорбції HVO_4^{2-} йонів (рН 8.0) складав декілька годин. Адсорбційна ємність бентоніту щодо оксоаніонів V(V) після модифікації зросла з 0.022 до 0.031 ммоль/г, тобто на 40.9%, а вермикуліту – з 0.03 до 0.06 ммоль/г (100%), залишившись в обох випадках досить незначною.

Таблиця 6. Результати досліджень адсорбційної здатності деяких *in situ* модифікованих поліаніліном мінералів щодо оксоаніонів As(V).

Модифікований мінерал	Оптимальне значення рН адсорбції	Адсорбційна ємність, ммоль/г		Відносне зростання адсорбційної ємності після модифікації, %
		вихідний мінерал	мінерал з <i>in situ</i> іммобілізованим поліаніліном	
Кліноптилоліт [29]	8.0	2.6	7.3	180.0
Сапоніт [30]	дист.вода	4.0	12.0	200.0

Кращі адсорбційні властивості модифікованих поліаніліном кліноптилоліту та сапоніту щодо оксоаніонів Cr(VI), W(VI), Mo(VI), P(V), As(V) у порівнянні з бентонітом та вермикулітом можна пов'язати з переважно горизонтальним розташуванням молекул полімеру на поверхні цих мінералів.

Висновки

1. Шляхом окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію у кислому середовищі здійснено *in situ* іммобілізацію поліаніліну на поверхні природних алюмосилікатних мінералів, поширених в Україні: бентоніту, вермикуліту, кліноптилоліту та сапоніту. Факт іммобілізації поліаніліну підтверджений даними ІЧ-спектроскопії та ЕСДВ.

2. За результатами термогравіметричного аналізу, обробки ізотерм адсорбції-десорбції азоту, кривих розподілу пор та фотографій скануючої електронної мікроскопії встановлено факт рівномірного розташування полімеру на поверхні усіх досліджених мінералів із незначним згладжуванням їх пористої структури.

3. Показано, що тільки на поверхні вермикуліту, який належить до малопористих мінералів, після *in situ* модифікації поліаніліном з'являється велика кількість мікропор та формуються мезопори, що слідує з кривих розподілу пор та ізотерм адсорбції-десорбції азоту. Тільки для цього мінералу зафіксована вертикальна інтеркаляція поліаніліну з утворенням на поверхні досить потужного полімерного шару.

4. Встановлено, що усі досліджені мінерали після модифікації поліаніліном виявляють високу адсорбційну здатність щодо оксоаніонів Cr(VI), Mo(VI) та W(VI). При цьому найвищу зафіксовано у модифікованого сапоніту.

5. Виявлено різну адсорбційну здатність у модифікованих поліаніліном природних алюмосилікатних мінералів щодо оксоаніонів P(V), As(V) та V(V). Зокрема зафіксовано високу адсорбційну здатність кліноптилоліту та сапоніту щодо фосфат-йонів та арсенат-йонів у нейтральному водному середовищі, яка посилюється після модифікації їх поверхні поліаніліном. У той час коли вермикуліт після модифікації поліаніліном виявляє незначну адсорбційну активність щодо фосфат-йонів, а бентоніт взагалі її не виявляє.

Щодо адсорбції оксоаніонів V(V) виявлена протилежна залежність: якщо кліноптилоліт та сапоніт не виявили суттєвої адсорбційної активності щодо цих йонів,

то бентоніт і вермикуліт вилучали у діапазоні рН від 4 до 8 половину мікрограмових кількостей ванадію, наявного у вихідних розчинах. Після модифікації поліаніліном адсорбційна ємність бентоніту щодо оксоаніонів V(V) зросла на 40.9%, а вермикуліту – у 2 рази.

Література

1. Tertykh V.A., Polishchuk L.M., Yanovska E.S., Dadashev A.D. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers // *Adsorption Science & Technology*. – 2008. – V. 26, N 1-2. – P.59–68.
2. Tertykh V., Polishchuk L., Yanishpolskii V., Yanovska E., Dadashev A., Karmanov V., Kichkiruk O. Adsorption properties of functional silicas towards some toxic metal ions in water solutions // In book: *Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security*, J.P. Mota and S. Lyubchik (Eds.), NATO Science for Peace and Security Series C, Environmental Security. – Dordrecht: Springer, 2008. □ P.119□132.
3. Yanovska E.S. Dadashev A.D. , Tertykh V.A. Inorganic anion-exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // *Functional Materials*. – 2009. – V. 16, N 1. – P. 105–109.
4. Дадашев А.Д., Тьортих В.А., Яновська Е.С., Рябченко К.В., Янова К.В., Кутянїна В.С. Адсорбція металовмісних аніонів V(V), Mo(VI), W(VI) та Cr(VI) силікагелем із хімічно закріпленим амідом малеїнової кислоти і полігексаметиленгуанідину // *Доповіді НАН України*. – 2011. – № 1. – С. 126–130.
5. Дадашев А.Д., Тьортих В.А., Яновська Е.С., Гіль А.А., Янова К.В., Кутянїна В.С. Адсорбція аніонів V(V), Cr(VI), Mo(VI) та W(VI) силікагелем із закріпленим карбоксиметильованим полігексаметиленгуанідином // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 320-324.
6. Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В., Тьортих В.А., Сухий К.М., Бурмістр М.В. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з in situ іммобілізованим полііононом // *Вопросы химии и химической технологии*. □ 2007. □ № 6. □ С.119□123.
7. Пат.2491990 Российская Федерация. В01J20/30. Способ получения модифицированного сорбента платиновых металлов / Адеева Л.Н., Фисюк А.С., Коваленко Т.А., Костюченко А.С. – №201211504/06; Заявл. 16.04.2012.; Опубл 10.09.2013; Бюл. №25 – 1 с.
8. Albuquerque J.E. Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyaniline // *Synth. Met.* – 2000. – V. 113. – P. 19–22
9. Nalwa H.S. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. – N.Y.: Wiley, 1997. – 334 p.
10. Компан М.Е., Сапурина И.Ю., Бабаян В., Казанцева Н.Е. Электропроводящий полианилин – молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами // *Физика тв. тела*. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2275–2281.
11. Chandarakanthi R.L.N., Careem M.A. Optical spectroscopic studies of pernigraniline and emeraldine base forms of polyaniline // *Synth. Met.* – 2003. – V. 135–136. – P. 337–338.
12. Gua H. Huang Y., Zhang X., Wang Q., Zhu J., Shao L., Haldolaarachchige N., Younge, D.P. Wei S., Guo Z. Magneto-resistive polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – P. 801–809.
13. Stejskal J., Trchova M., Fedorova S., Sapurina I., Zemek J. Surface polymerization of aniline on silica gel // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 3013–3018.
14. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline // *Polymer*. – 1989. – V. 30, N 12. – P. 2305–2311.

15. Sariciftci N.S. Kuzmany H. In situ spectro-electrochemical studies of polyaniline // *Synth. Met.* – 1987. – V. 18. – P. 353–358.
16. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // *Polymer International.* – 2008. – V. 57. – P. 295–1325.
17. Ding Z., Sanchez T., Labouriau A., Iyer S., Larson T., Currier R.P., Zhao Y., Yang D. Characterization of reaction intermediate aggregates in aniline oxidative polymerization at low proton concentration. // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 10337–10346.
18. Sapurina I., Stejskal J. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2012. – V. 82. – P. 256–275.
19. Ansari R. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium (VI) from aqueous solutions // *Acta Chim. Slov.* – 2006. – V. 53. – P. 88–94.
20. Camacho D.H., Gerongay S.R.C., Macalinao J.P.C. Cladophora cellulose-polyaniline composite for remediation of toxic chromium(VI) cellulose // *Chem. Technol.* – 2013. – V. 47, N1–2. – P. 125–132.
21. Ansari R., Fahim N.K., Delavar A.F. Removal of nitrite ions from aqueous solutions using conducting electroactive polymers // *Open Curr. Process Chem. J.* – 2009. – V. 2. – P. 1–5.
22. Рябченко К.В., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю. Адсорбційні властивості силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – Т. 6, – С. 167-172.
23. Ayad M.M. El-Nasr A.A. Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite // *J. Nanostructure Chem.* – 2012. – doi:10.1186/2193-8865-3-3.
24. Капустин Д.В., Ягудаева Е.Ю., Завада Л.Л. и др. Композиционный полианилин содержащий кремнеземный сорбент для выделения ДНК // *Биоорганическая химия.* – 2003. – Т. 29, № 3 – С. 310-315.
25. Кулик М.Ф., Засуха Т.В., Луцюк М.Б. Сапоніт і аеросил у тваринництві та медицині. – Вінниця: ФОП Рогольська І.О., 2012. – 362 с.
26. Мельник М.Ю., Рябченко К.В., Яновська Е.С., Стернік Д. Адсорбційні властивості бентоніту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо оксоаніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) // В кн: Збірник наукових праць XII міжнародної наукової міждисциплінарної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Шевченківська весна”, Ч. I – Київ, 25-28 березня 2014 р. – с. 397-399.
27. Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Sternik D. Adsorption properties of vermiculite with *in situ* immobilized polyaniline with respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) anions // *Adsorption Science&Technology.* – 2014. – V. 32, N. 1. – P. 88–99.
28. Рябченко К.В., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю., Петренко О.В. Адсорбційні властивості вермикуліту з іммобілізованим поліаніліном щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) та P(V) // *Біоресурси і природокористування.* – 2012. – Т. 4, № 5-6. – С. 38–43.
29. Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Вознюк В.І. Адсорбційні властивості композиту сокирницький кліноптілоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєв // *Доповіді НАН України.* – 2011. – № 3. – С. 141–145.
30. Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю. Адсорбційні властивості природних мінералів з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2010. – № 5. – С. 43–47.

31. Вознюк В.І., Тьортих В.А., Янишпольський В.В., Оніщенко Ю.К. Нанокompозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 140–144.
32. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.

СРАВНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ

Э.С. Яновская

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
01033, Киев-33, ул. Толстого 12, тел.: (+38044)2393241; e-mail: elina_yanovska@ukr.net*

*Путём окислительной полимеризации анилина пероксодисульфатом аммония в кислой среде осуществлена *in situ* иммобилизация полианилина на поверхности бентонита, вермикулита, клиноптилолита и сапонита. С помощью термогравиметрического анализа, обработки изотерм адсорбции-десорбции азота, кривых распределения пор и сканирующей электронной микроскопии установлен факт равномерного размещения полимера на поверхности всех исследованных минералов. Показано, что все исследованные минералы после модификации полианилином проявляют высокую адсорбционную способность в отношении оксоанионов Cr(VI), Mo(VI) и W(VI), при этом самая высокая зафиксирована для модифицированного сапонита. Выявлена высокая адсорбционная способность модифицированных полианилином клиноптилолита и сапонита в отношении оксоанионов P(V) и As(V).*

COMPARISON OF ADSORPTION PROPERTIES OF NATURAL MINERALS MODIFIED WITH POLYANILINE

E.S. Yanovska

*Chemistry Department of Kyiv National Taras Shevchenko University, 12 Tolstogo Str.,
01033 Kyiv, Ukraine, tel.: (+38044)2393241; e-mail: elina_yanovska@ukr.net*

In situ immobilization of polyaniline on the surface of bentonite, vermiculite, saponite and clinoptilolite was carried out by oxidative polymerization of aniline with ammonium peroxodisulfate in the acidic medium. The fact of even polymer distribution on the surface of all minerals was studied by thermogravimetric analysis, processing of nitrogen adsorption-desorption isotherms, pore distribution curves and scanning electron microscopy. It was established that all studied minerals after modification with polyaniline have shown high adsorption capacity with respect to Cr(VI), Mo(VI) and W(VI) oxoanions and the highest adsorption capacity have been recorded for the modified saponite. A high adsorption capacity of clinoptilolite and saponite modified with polyaniline was found towards P(V) and As(V) oxoanions.