

Т. М. Будняк, Е. С. Яновська, В. А. Тьортих, **В. І. Вознюк****Адсорбційні властивості композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва***(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)*

*Досліджено адсорбційні властивості сокирницького кліноптилоліту, модифікованого шляхом проведення *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну на поверхні частинок мінералу, щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V), As(V) і V(V). Показано перспективність використання синтезованого композита для вилучення та передконцентрування фосфат-іонів у нейтральному, полімолібдат- і дихромат-іонів у кислому, арсенат-іонів у лужному середовищі.*

В останнє десятиріччя особливо привертають увагу системи на основі дисперсних природних мінералів і органічних полімерів, головним чином наноккомпозити, що отримані шляхом проведення *in situ* інтеркаляційної полімеризації з подальшою ексфоліацією частинок у полімерній матриці [1]. Відзначимо, що з урахуванням провідності, особливостей будови та широкого спектра потенційного застосування різних форм поліаніліну [2], інтенсивно досліджуються наноккомпозити на основі природних мінералів і поліаніліну [3–5]. Оскільки у складі останнього є нітрогенвмісні групи, здатні до протонування, то використання таких органомінеральних композитів, як адсорбентів катіонів та аніонів, представляє науковий інтерес.

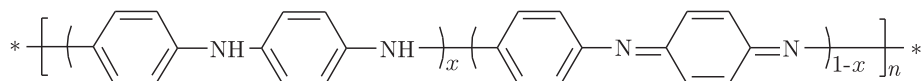
У публікаціях [6, 7] було показано, що кремнеземи із іммобілізованими на поверхні полімерами, які містять атоми нітрогена, виявляють високу адсорбційну активність щодо полівалентних металів (хромат-, молібдат-, вольфрамат- і ванадат-іони), а також арсенат- і фосфат-аніонів. Здатність поліаніліну вилучати метали з водних розчинів добре відома і раніше вивчалася, зокрема в роботах [8–11]. Адсорбційні ж властивості природних мінералів, модифікованих поліаніліном, практично не було вивчено. Мета нашого дослідження — синтез і адсорбційні властивості композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів хімічних елементів V та VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Як носій використовували сокирницький кліноптилоліт, а саме, його гранульовану товарну фракцію без додаткової обробки (ТУ У 14.5-00292540.001–2001). За результатами рентгеноструктурних досліджень було встановлено таке: у структурі сокирницького кліноптилоліту присутні відкриті відносно широкі канали перерізом  $0,34 \times 0,48$  нм [12], що сприяє перебігу обмінних процесів з іонами важких металів (ємність до 1,5 мг-екв/г).

Композит сокирницький кліноптилоліт-поліанілін синтезовано шляхом *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію на поверхні частинок мінералу за методикою, аналогічною застосованій в статті [13]. Для отримання композитів кремнезем-поліанілін у плоскодонну колбу об'ємом 500 мл вносили 100 г кліноптилоліту, 200 мл 1,2 моль/л хлоридної кислоти з 3,2 г амоній пероксодисульфату, перемішували магнітною мішалкою ММ 5 до утворення гомогенної суміші, при перемішуванні приливали 60 мл

1,2 моль/л хлоридної кислоти з 2,48 г анілінхлориду. Синтез тривав 24 год при кімнатній температурі (25 °С) при постійному перемішуванні. Отриману суспензію відмивали багаторазовою декальтацією з подальшим центрифугуванням.

Згідно з літературними даними [14, 15], за обраних умов синтезу та взятих співвідношень концентрацій реагентів поліанілін, що утворюється на поверхні алюмосилікату, існує переважно у вигляді емеральдинової основи, для якої  $x = 0,5$ :



В ІЧ-спектрі композита чітко простежуються смуги поглинання імінних груп при  $1650 \text{ см}^{-1}$  та смуга поглинання при  $1400 \text{ см}^{-1}$ , що характерна для С–С зв'язків ароматичного кільця. За результатами термографічного аналізу в синтезованому композиті міститься близько 2% поліаніліну.

Адсорбційні властивості композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін відносно аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та P(V), As(V), V(V) досліджували в статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Зразки композита масою 0,1 г контактували з 25 мл розчинів різної концентрації амонійних або натрієвих солей відповідних аніонів. Спектрофотометричним методом визначали рівноважні концентрації аніонів у синтезованих розчинах.

Залежності ступеня вилучення аніонів композитом сокирницький кліноптилоліт-поліанілін від кислотності середовища наведено в табл. 1. Синтезований композит виявляє максимальну адсорбційну активність щодо вилучення з розчинів аніонів хрому й молібдену (93 й 96% відповідно) в кислотному середовищі (рН 1,7, оксалатний буфер) у вигляді дихромат- і полімолібдат-іонів. У нейтральному та лужному середовищі ступінь вилучення аніонів Cr(VI) знижується до 75%, а для аніонів Mo(VI) залишається достатньо високим (90–92%). Адсорбція аніонів W(VI) на вказаному композиті становить понад 99% незалежно від кислотності середовища, а кількісна адсорбція вольфраму відбувається при рН 4.

Ступінь адсорбції фосфат-іонів композитом сокирницький кліноптилоліт-поліанілін зі зміною кислотності середовища коливається незначно (у межах 76–80%). Для аніонів As(V) найвищий ступінь вилучення (91%) досягається в присутності іонів амонію (рН 8), а при інших значеннях рН становить 77–80%. Щодо аніонів V(V) синтезований композит проявляє найнижчу адсорбційну активність. Рівень адсорбції ванадію є найбільшим у нейтральному середовищі (35%), у лужному він становить 25% і знижується до 12% у кислому середовищі.

Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва композитом сокирницький кліноптилоліт-поліанілін від кислотності середовища

рН середовища (природа буфера)	Ступінь адсорбції, %					
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)	V(V)	P(V)	As(V)
1,0 (соляна кислота)	99,87	83,01	74,35	11,88	76,39	77,21
1,7 (оксалатний буфер)	—	96,28	92,94	12,92	—	—
4,0 (фталатний буфер)	99,99	87,04	77,74	19,17	80,06	80,62
6,8 (фосфатний буфер)	99,43	92,03	77,15	17,08	—	—
7,0	99,42	91,50	76,11	34,79	80,92	76,12
8,0 (аміакатно-ацетатний буфер)	99,56	90,97	75,52	25,42	80,43	90,96
9,1 (тетраборатний буфер)	99,63	90,44	74,48	21,25	80,11	76,99

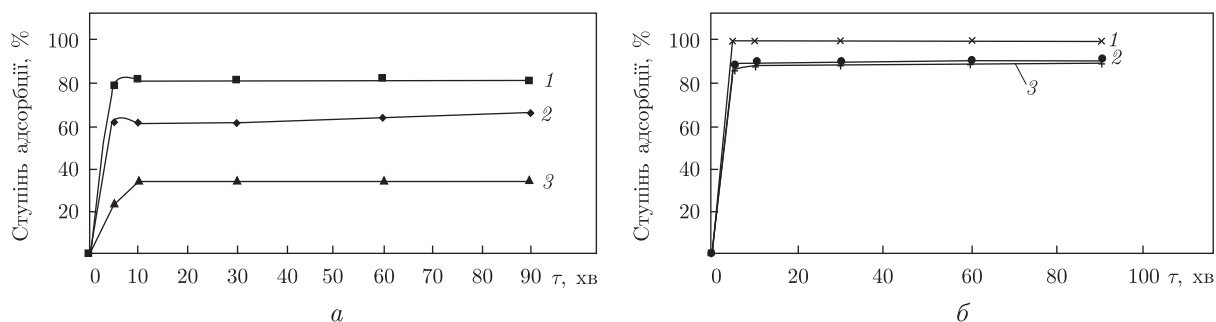


Рис. 1. Кінетика вилучення аніонів хімічних елементів V й VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва композитом сокирницький кліноптилоліт-поліанілін:

а: 1 — P(V) при рН 7,0; 2 — As(V) при рН 8,0; 3 — V(V) при рН = 7,0;

б: 1 — W(VI) при рН 4,0; 2 — Cr(VI) при рН 1,7; 3 — Mo(VI) при рН 1,7

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого адсорбенту щодо кожного з досліджених аніонів продемонстровані на рис. 1. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що максимальний ступінь адсорбції всіх досліджених аніонів досягається протягом 10 хв, що в свою чергу свідчить про можливість ефективного використання синтезованого композиційного матеріалу в динамічному режимі адсорбції.

Для встановлення максимальної адсорбційної ємності синтезованого композита досліджували ізотерми адсорбції відповідних аніонів (за найкращих умов поглинання). Для порівняння в ідентичних умовах були зняті ізотерми адсорбції цих аніонів на вихідному немодифікованому мінералі. Порівняння таких ізотерм адсорбції для аніонів As(V) (при рН 8,0) показує, що для арсенат-іонів при рівноважних концентраціях, менших за 100 мг/л, величини адсорбції на обох адсорбентах є близькими, що свідчить про вирішальну роль в адсорбції мінеральної складової. Проте при більш високих значеннях рівноважних концентрацій (на рівні 100–500 мг/л) внесок в адсорбцію починає істотно додавати поліанілін, а отже, адсорбційні характеристики модифікованого мінералу покращуються. Аналогічна залежність спостерігається і при адсорбції дихромат-іонів (рН 1,7). При цьому відчутний внесок поліанілінової складової проявляється, починаючи з рівноважних концентрацій аніонів Cr(VI) на рівні 50 мг/л.

При адсорбції фосфат-іонів у нейтральному середовищі (рис. 2) адсорбційна ємність композиційного матеріалу є вищою за таку для немодифікованого сокирницького кліноптилоліту в усьому дослідженому концентраційному інтервалі (від 10 мг/л до 2 г/л).

Виявлено, що вилучення полівольфрамат-іонів при рН 4 синтезованим композитом відбувається тільки за рахунок проникання в канали кліноптилоліту, про що свідчить ідентичність отриманих ізотерм адсорбції аніонів W(VI) сокирницьким кліноптилолітом та його композитом з поліаніліном. Для полімолібдат-іонів при рН 1,7, навпаки, адсорбційна активність композита викликана тільки присутністю полімерної складової, оскільки сам кліноптилоліт виявив за обраних умов адсорбції цілковиту інертність до аніонних форм Mo(VI).

У табл. 2 наведено значення максимальної адсорбційної ємності композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V й VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва із зазначенням найкращих рН адсорбції та можливих аніонних форм досліджених елементів за цих умов. Згідно з даними таблиці, можна зробити висновок, що синтезований композит поєднує в собі кращі властивості неорганічних (висока швидкість адсорбції) та полімерних (висока адсорбційна ємність) адсорбентів.

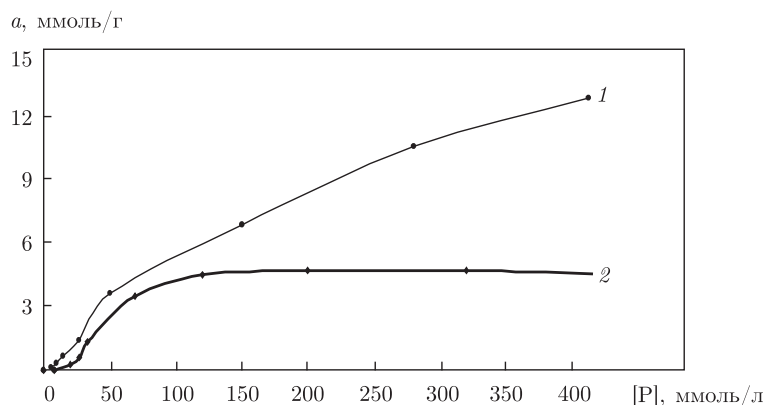


Рис. 2. Ізотерми адсорбції фосфат-іонів у нейтральному середовищі композитом сокирницький кліноптилоліт-поліанілін (1) та вихідним кліноптилолітом (2)

Таблиця 2. Сорбційна ємність композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V й VI груп періодичної системи Д. І. Менделєєва

pH середовища	Аніонна форма за умов адсорбції	Адсорбційна ємність, мг/г	
4,0	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	2,7*	500
1,7	$[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$	3,1*	300
	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$		
	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$		
1,7	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5,8*	300
	$\text{HCrO}_4^-$		
7,0	$\text{PO}_4^{3-}$	12,0*	370
8,0	$\text{AsO}_4^{3-}$	7,3*	550

\* Дані адсорбційної ємності розраховані у ммоль/л.

Враховуючи високу адсорбційну ємність навіть у нейтральному середовищі, відносно легкість синтезу і доступність компонентів для отримання композита сокирницький кліноптилоліт-поліанілін, його можна рекомендувати для очищення стічних вод промислових підприємств від надлишкових кількостей аніонних форм W(VI), Mo(VI), P(V), As(V) та Cr(VI) без додаткового додавання буферних розчинів.

1. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. Eng. – 2000. – **28**. – P. 1–63.
2. Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K., Lee J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline // Prog. Polym. Sci. – 2009. – **34**. – P. 783–810.
3. Fang F. F., Choi H. J., Joo J. Conducting polymer/clay nanocomposites and their applications // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2000. – **8**. – P. 1559–1581.
4. Zeng Q. H., Wang D. Z., Yu A. B., Lu G. Q. Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization // Nanotechnology. – 2002. – **13**. – P. 549–553.
5. Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // Prog. Org. Coat. – 2010. – **67**. – P. 233–238.
6. Поліщук Л. М., Яновська Е. С., Янишпольський В. В. та ін. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим полііононом // Вопр. химии и хим. техн. – 2007. – № 6. – С. 119–123.
7. Yanovska E. S., Dadashev A. D., Tertykh V. A. Inorganic anion exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // Functional Mater. – 2009. – **16**, No 1. – P. 105–109.

8. *Gupta R. K., Singh R. A., Dubey S. S.* Removal of mercury ions from aqueous solutions by composite of polyaniline with polystyrene // *Separ. Purif. Technol.* – 2004. – **38**. – P. 225–232.
9. *Gupta R. K., Shankar S.* Toxic waste removal from aqueous solutions by polyaniline: a radiotracer study // *Adsorb. Sci. Technol.* – 2004. – **22**. – P. 485–496.
10. *Eisazadeh H.* Removal of chromium from waste water using polyaniline // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **104**. – P. 1964–1967.
11. *Wang J., Deng B., Chen H. et al.* Removal of aqueous Hg(II) by polyaniline: sorption characteristics and mechanisms // *Environ. Sci. And Technol.* – 2009. – **43**. – P. 5223–5228.
12. *Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Пенчев В. Ж. и др.* Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технол. воды.* – 1991. – **13**, № 2. – С. 132–139.
13. *Вознюк В. І, Тьортух В. А., Янишпольський В. В., Онїценко Ю. К.* Наноккомпозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області // *Хімія, фізика та технол. поверхні.* – 2003. – Вип. 9. – С. 140–144.
14. *Aboutanos V., Barisci J. N., Kane-Maguire L. A. P., Wallace G. G.* Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites // *Syn. Metals.* – 1999. – **106**. – P. 89–95.
15. *Albuquerque J. E., Mattoso L. H. C., Balogh D. T. et al.* A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines // *Ibid.* – 2000. – **113**. – P. 19–22.

Київський національний університет

ім. Тараса Шевченка

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка

НАН України, Київ

Державний університет ім. Івана Франка, Житомир

Надійшло до редакції 05.07.2010

**T. M. Budnyak, E. S. Yanovska, V. A. Tertykh, V. I. Voznyuk**

**Adsorption properties of composite sokirnitskiy clinoptilolite-polyaniline to anions of elements of the V- and VI-groups of the Periodic system of D. I. Mendeleev**

*Adsorption properties of sokirnitskiy clinoptilolite modified with implementation of the in situ oxidative polymerization of aniline on the surface of mineral particles to anions Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V), As(V), and V(V) are investigated. Promising usage of the synthesized composite for the extraction and the pre-concentration of phosphate-ions in neutral, polymolybdate- and dichromate-ions in acidic, and arsenate-ions in alkaline media is shown.*