



АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЕРМІКУЛУТУ *in situ* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІАНІЛІНОМ ЦЕДО АНІОНІВ Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) ТА P(V)

К.В. Рябенко, Е.С. Яновська, О.В. Петренко, кандидати хімічних наук
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

В.А. Тюртих, доктор хімічних наук
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

О.Ю. Кичирюк, кандидат хімічних наук
Житомирський державний університет імені Івана Франка

Шляхом *in situ* окисновальної полімеризації аніліну на поверхні вермікулиту синтезовано новий композиційний матеріал. Досліджено адсорбційні властивості одержаного композиту щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) та P(V). Показано перспективність використання композиту вермікулит-поліанілін для вилучення і передконцентрування аніонів W(VI) з нейтральних водних розчинів та аніонів форм Cr(VI) і Mo(VI) у кислому середовищі.

Вступ. Вермікулит – це природний алюмосилікат шаруватої структури, поклада якого зосереджено в Австралії, Китаї, США, ПАР, Японії [1]. В Україні цей мінерал зустрічається в межах Українського кристалічного щита на території Західного Приазов'я, Криворіжжя, Побужжя та Волині. У Приазов'ї виявлено 36 проявів та родовищ вермікулиту, вміст якого в рудах в середньому складає 20–25% [1]. Вермікулит характеризується таким хімічним складом (у мас. %): SiO₂ (39–42), Al₂O₃ (11–13), MgO (12–16), CaO (1,5–2,5%), K₂O (3–6), Fe₂O₃ (6–8), H₂O (10–12), інше (0,5–2), що не змінюється при термічній обробці до 1000°C [2]. Головною особливістю вермікулиту є його здатність набувати за нагріву від 400 до 1000°C, перетворюючись в спінний не-

токсичний екологічно чистий матеріал. Причиною набування вермікулиту є виділення кристалізаційної води, тиск якої в процесі випаровування спрямований нерівномірно, в результаті чого прошарки структури вермікулиту розсуваються, перетворюючись у зерна неправильної форми. Прокалений (всушений) вермікулит характеризується підвищеною вогнестійкістю, звукопоглинаючою здатністю, низькою теплопровідністю, малим коефіцієнтом температурного розширення, не конденсує вологу, має гарну покривну здатність [3], що зумовлює його широке використання в різних сферах діяльності людини: суднобудуванні, сільському господарстві, промислому будівництві як тепло- і звукоізоляційний та вогнезахисний матеріал.



них аніонів синтезованим адсорбентом від кислотності середовища наведено в табл. 1. Як випливає з одержаних даних, адсорбція аніонів Cr(VI) та Mo(VI) на поверхні модифікованого мінералу найкраще проходить у кислому середовищі (рН 1,7–2 на фоні окислального буферного розчину) у вигляді дихроматів (Cr₂O₇²⁻) та суміші молібдатів (MoO₄²⁻) і полімолібдатів ([Mo₆O₂₁]⁶⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻). Порівняння отриманих даних з літературними [9–11] показує, що оптимальне значення кислотності середовища для вилучення аніонів Cr(VI) співпадає з таким для інших природних мінералів, *in situ* модифікованих поліаніліном, а отже, визнається закономірностями взаємодії дихромат-іонів з іммобілізованим поліанліном.

Як випливає з табл. 2 та рис. 1, хоча іммобілізація поверхні вермікулиту поліанліном підвищує його адсорбційну ємність щодо аніонів Cr(VI) з 0,136 до 0,155

ммоль/г адсорбенту, вона залишається на порядок нижчою як для інших природних українських мінералів, аналогічно модифікованих поліанліном [9, 10]. Проте слід відзначити зафіксоване зростання (з 0,096 до 0,019 ммоль/г) інтервалу кількісного вилучення мікрокількостей дихромат-іонів синтезованим адсорбентом у порівнянні з вихідним мінералом удвічі, що не спостерігалось для інших досліджених композитів поліанліну з природними мінералами.

Знайдене оптимальне значення кислотності середовища щодо адсорбції аніонів Mo(VI) співпадає тільки з таким для *in situ* модифікованого поліанліном сокирицького клінофтіоліту [10]. Проте, як і у випадку дихромат-іонів, адсорбційна ємність вермікулиту з *in situ* іммобілізованим поліанліном щодо аніонів Mo(VI) залишається значно нижчою у порівнянні з сокирицьким клінофтіолітом (див. табл. 2).

Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва композитом вермікулит-поліанілін від кислотності середовища та хімічної природи середовища

рН середовища	Ступінь сорбції, %				
	W(VI) m ₁ = 1 мг	Mo(VI) m ₁ = 100 мкг	Cr(VI) m ₁ = 100 мкг	V(V) m ₁ = 300 мкг	P(V) m ₁ = 100 мкг
1,0 (хлоридна кислота)	0	79,44	83,5	15,67	41,71
1,7 (окислальний буфер)	99,99	99,99	99,99	0	-
4,0 (фталатний буфер)	99,99	79,44	35,00	45,00	70,29
6,5 (фосфатний буфер)	99,99	9,54	8,40	45,00	-
(дистильована вода)	99,99	50,66	39,49	41,00	27,43
8,0 (аміачноацетатний буфер)	99,99	51,48	33,22	46,67	56,00
9,1 (тетраборатний буфер)	99,99	81,09	0	6,67	41,71

Примітка: m₁ – початковий вміст відповідного елементу, час контакту – 21 год.

Адсорбент на основі вермікулиту характеризується гідрофобністю, подібно до активованого вугілля, тому його можна використовувати для очищення води. Як адсорбент, вермікулит застосовується для фільтраційного очищення промислових та побутових стічних вод, а також при ліквідації розливів нафтопродуктів, органічних та токсичних рідин [3].

Останнім часом посилюється увага науковців до природних матеріалів з *in situ* іммобілізованим поліанліном як до накомпонентів з цікавими структурними особливостями та властивостями, що обумовлює широкий спектр їх практичного застосування [4–8]. Зокрема, поліанілін (ПАН), *in situ* іммобілізований на поверхні частинок природних мінералів різної хімічної природи (сапнітової глини українського Поділля, карельського шуніту та сокирицького клінофтіоліту, деревних стружок), виявляє адсорбційну активність щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) та As(V) [9–11]. Одержані композитні матеріали характеризуються високою швидкістю адсорбції значених йонів і значною сорбційною ємністю, що дозволяє використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, передконцентрування і регенерації хром, молібден, вольфрам та арсенічних відходів і ефективно очищати з їх допомогою стічної води від фосфат-іонів.

Метою даної роботи є дослідження адсорбційних властивостей вермікулиту з *in situ* іммобілізованим поліанліном щодо аніонів хімічних елементів V та VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва та порівняння їх з такими для досліджених раніше композитів поліанліну на основі природних мінералів.

Експериментальна частина. Іммобілізацію поліанліну на поверхні вермікулиту здійснювали шляхом окисновальної

полімеризації пероксодисульфату амонію в середовищі 1M HCl аналогічно [9, 10, 12]. Для цього використовували всушений вермікулит промислового виробництва з маркуванням ТУ У 26.8–33909284–001:2006 [1].

Дослідження адсорбційних властивостей вермікулиту з *in situ* іммобілізованим поліанліном щодо аніонів форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) та P(V) проводили в статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. З цією метою зразки синтезованого адсорбенту та вихідного вермікулиту масою 0,1 г приводили в контакт з 25 мл розчинів різної концентрації амонійних чи натрієвих солей відповідних аніонів. Рівноважні концентрації аніонів в одержаних розчинах контролювали спектрофотометрично за методиками [13]. Ступінь адсорбції відповідного аніону визначали аналогічно [9, 10, 12].

Результати та їх обговорення. Для підтвердження утворення поліанліну на поверхні вермікулиту порівнювали електронні спектри дифузійного відбиття вихідного мінералу та модифікованого поліанліном, перераховані у спектри поглинання. Виявилось, що електронний спектр модифікованого мінералу, на відміну від вихідного, має широкі смуги поглинання нижче 400 нм вище 600 нм, що добре узгоджується зі спектральними даними для емеральдинової основи поліанліну [7, 14–16] і може слугувати доказом іммобілізації поліанліну на поверхні вермікулиту. Присутній в електронному спектрі модифікованого мінералу великий перепад в області 490 нм може свідчити про незначне протонування емеральдинової основи поліанліну в процесі синтезу та утворення на поверхні мінералу емеральдинової солі за участю хлорид-іонів [15, 16].

Експериментальні результати щодо залежності ступеня вилучення дослідже-

Таблиця 2. Сорбційна ємність вихідного мінералу та композиту вермікулит-поліанілін щодо металовмісних аніонів

Аніон	Вермікулит		Композит вермікулит-поліанілін					
	Сорбційна ємність	Граничні показники кількісної адсорбції	Сорбційна ємність		Граничні показники кількісної адсорбції			
			ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Cr(VI)	0,14	14,1	0,01	1,0	0,16	16,1	0,02	2,0
Mo(VI)	0,10	9,6	0,01	1,0	0,13	12,5	0,01	1,0
W(VI)	3,80	699,9	0,20	96,8	4,20	772,8	3,30	607,2
V(V)	0,03	1,4	0,02	1,0	0,06	3,1	0,02	1,0

Серед досліджених аніонів найкращі адсорбційні властивості виявляє модифікований поліанліном вермікулит щодо аніонів W(VI). По-перше, як видно з таблиці 1, він кількісно вилучає міліграми кількості аніонів форм W(VI) в усьому діапазоні рН, за виключенням середовища соляної кислоти (рН 1). По-друге, як видно з рис. 2, *in situ* іммобілізація поверхні всушеного вермікулиту поліанліном викликає зростання адсорбційної ємності щодо аніонів W(VI) з 3,8 до 4,2 ммоль/г у нейтральному водному середовищі. Це значення адсорбційної ємності щодо вольфрамат-іонів є у п'ятеро рази вищим за таке для *in situ* модифі-

кованого поліанліном сокирицького клінофтіоліту [10]. По-третє, як видно з цього ж рисунку, модифікація поверхні всушеного вермікулиту поліанліном призводить до розширення діапазону кількісного вилучення вольфрамат-іонів з нейтрального середовища (крива 2) аж до -3 ммоль/г.

Можливість кількісного вилучення аніонів форм Cr(VI), Mo(VI) та W(VI) синтезованим адсорбентом може слугувати доказом того, що за обраної методикою синтезу поліанілін рівномірно фіксується на поверхні мінерального носія. Це є цінною характеристикою одержаного адсорбенту і дозволяє використовувати

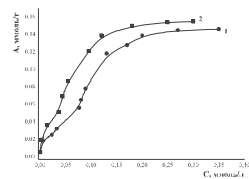


Рис. 1. Ізотерна адсорбції аніонів Cr(VI) вермікулітом (1) та композитом вермікулит-поліанілін (2) при рН 1,7

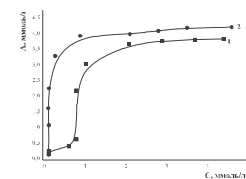


Рис. 2. Ізотерна адсорбції аніонів W(VI) вермікулітом (1) та композитом вермікулит-поліанілін (2) в водних розчинах без додавання буферів

вати його як ефективний очисник промислових та забруднених природних вод.

Щодо аніонів V(V) та P(V) модифікований поліаніліном вермікулит виявляє нижчу адсорбційну активність. Так, максимальний ступінь адсорбції мікрограмових кількостей аніонів V(V) не перевищує 45% в інтервалі pH від 4 до 8 (див. табл. 1), а максимальна сорбційна ємність синтезованого композиту щодо аніонів V(V) в водних розчинах без додавання буферів складає 0,06 ммоль/г (див. табл. 2) і є вдвічі нижчою за таку навіть для силікагелю, *in situ* модифікованого поліаніліном [12]. При цьому кількість адсорбції ванадат-іонів складає лише 0,02 ммоль/г.

Згідно з даними табл. 1 мікрокількості фосфат-іонів найкраще (на 70%) адсорбуються модифікованою поверхнею вермікулиту в слабкокислому середовищі (pH 4, на фоні фталатного буфера), а в нейтральному – вилучення цих аніонів синтезованим композитом не перевищує 300 мкг/г (див. табл. 2), що є значно гіршим показником у порівнянні з іншими композитами поліаніліну з українськими природними мінералами [9, 10].

Кінетичні характеристики вермікулиту з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо адсорбції аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) при оптимальних для кожного елементу значеннях pH середовища показано на рис. 3, з якого видно, що для молибдат-іонів відбувається майже миттє-

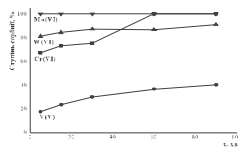


Рис. 3. Кінетичні характеристики композиту вермікулит-поліанілін щодо адсорбції металевих аніонів: V(V) ($m_0 = 300$ мкг, pH 7); Cr(VI) ($m_0 = 100$ мкг, pH=1,7); W(VI) ($m_0 = 3$ мкг, pH=7); Mo(VI) ($m_0 = 100$ мкг, pH=1,7) в кількісне вилучення через декілька хвилин контакту. Вилучення аніонів Cr(VI) поступово зростає з 80 до 100% протягом 1 год. Для вольфрамат- та ванадат-іонів міжфазна рівновага встановлюється лише за декілька годин контакту. Одержані кінетичні показники синтезованого адсорбенту є гіршими ніж для інших досліджених композитів поліаніліну з природними мінералами.

Висновки

Здійснено *in situ* іммобілізацію поліаніліну на поверхні висушеного вермікулиту. Факт утворення поліаніліну на поверхні вермікулиту підтверджено за допомогою електронних спектрів дифузійного відбиття. Синтезований композит виявляє високу адсорбційну активність щодо аніонів форм Cr(VI) і Mo(VI) у кислому середовищі та іонів W(V) у нейтральних розчинах.

Література

1. <http://msd.com.ua/tehnologiya-teploizoljacii/vspuchennyj-vermikulit-i-izdeliya-z-nego/>
2. <http://www.proxima.com.ua/articles/articles.php?clause=4217>
3. <http://www.vermiculite.com.ua/adsorbent.htm>
4. Zeng Q.H., Wang D.Z., Yi A.B., Lu G.Q. Synthesis of polymer/montmorillonite nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization // Nanotechnology – 2002. – 13. – P. 549–553.
5. Tang Z., Liu P., Guo J., Su Z. Preparation of polyaniline/vermiculite clay nanocomposites by *in situ* chemical oxidative grafting polymerization // Polymer International. – 2009. – 58. – P. 552–556.

6. Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // Prog. Org. Coat. – 2010. – 67. – P. 233–238.
7. Яцишин М., Лиходід А. Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // Вісник Львівського ун-ту – 2009. – Вип. 50. – С. 324–329.
8. Saripina I., Riede A., Stejskal J. *In situ* polymerized polyaniline films. Film formation // Synthetic Metals. – 2001. – 123. – P. 503–507.
9. Адсорбційні властивості природних мінералів а *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As (V), V(V) та P(V) // Будник Т.М., Яновська Е.С., Тюртих В.А., Кичирик О.Ю. // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №5. – С. 43–47.
10. Адсорбційні властивості композиту соєричницький кліноптілоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва // Будник Т.М., Яновська Е.С., Тюртих В.А., Вовчок В.І. // Довідник НАН України. – 2011. – №8. – С.141–145.
11. Ansari R. Application of polyaniline and its composites for adsorption/recovery of chromium(VI) from aqueous solutions // Acta Chim. Slov. – 2006. – 53. P. 88–94.
12. Адсорбційні властивості силікагелю а *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) // Рябенко К.В., Яновська Е.С., Тюртих В.А., Кичирик О.Ю. Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №6. – С. 167–172.
13. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 902 с.
14. Нейокомпозиити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області // Возник В.І., Тюртих В.А., Яцишинський В.В., Овчаренко Ю.К. Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2008. – Вип. 9. – С. 140–144.
15. Aboutanos V., Barisci J.N., KaneMaguire L.A.P., Wallace G.G. Electrochemical preparation of chiral polyaniline nanocomposites // Synthetic Metals. – 1999. – 106. – P. 89–95.
16. Nascimento G.M., Temperini M.A. Structure of polyaniline formed in different inorganic porous materials: A spectroscopic study // European Polymer J. – 2008. – 44. – P. 3501–3511.

АННОТАЦІЯ

Рябенко Е.В., Яновська Э.С., Петренко О.В., Тюртих В.А., Кичирик О.Ю. Адсорбционные свойства вермикулита с *in situ* иммобилизованным полианилином по отношению к анионам Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) и P(V) // Биоресурсы и природопользование. – 2012. – 4. № 5–6. – С. 38–43.

Путием *in situ* окислительной полимеризации анилина на поверхности вермикулита синтезирован новый композиционный материал. Исследованы адсорбционные свойства полученного композита по отношению к анионам Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) и P(V). Показана перспективность использования композита вермикулит-поланилин для извлечения и прекоцентрации анионов W(VI) из нейтральных водных растворов и анионных форм Cr(VI) и Mo(VI) в кислой среде.

SUMMARY

K. Ryabchenko, E. Yanovska, O. Petrenko, V. Tyurtykh, O. Kychyryuk. Adsorption properties of vermiculite with *in situ* immobilized polyaniline with respect to anions of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) // Biological Resources and Nature Management. – 2012. – 4. № 5–6. – P. 38–43.

The new composite has been synthesized by *in situ* oxidative polymerization of aniline on the surface of vermiculite. Adsorption properties of composite with respect to anions of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) were studied. The perspective of using of the composite vermiculite-polyaniline for extraction and preconcentration of anions W(VI) from the neutral solutions and anionic forms of Cr(VI) and Mo(VI) in the acidic medium has been shown.