

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ «РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОТХОДЫ — ПОЛИАНИЛИН» И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АНИОННЫМ КРАСИТЕЛЯМ

Работа посвящена получению новых композитов «растительные отходы — полианилин» для очистки воды от анионных красителей. Показано, что в области pH 2-6 анионные красители можно извлечь на 70-90% с помощью композитов «стебли кукурузы — полианилин» и на 88-95% с помощью композитов «солома ячменя — полианилин», полученных при окислительной полимеризации анилина на поверхности растительных материалов с использованием в качестве окислителей персульфата аммония или иодата калия.

Введение

Широкое внедрение в практику водочистки адсорбционного метода невозможно без применения эффективных адсорбентов, которые должны быть дешевыми и доступными. В последние десятилетия наблюдается значительный интерес к синтезу композитов, состоящих из полианилина (ПАН) и минеральных или растительных материалов, которые можно применять как новые эффективные адсорбенты для выделения из сточных вод неорганических и органических веществ.

Выбор ПАН для синтеза адсорбентов обусловлен, с одной стороны, возможностью его нахождения в разных формах (рис. 1) с характерными свойствами. С другой стороны, ПАН легко синтезировать химическим методом, мономер для его синтеза дешевый и доступный, сам

ПАН нетоксичный, устойчивый как в протонированном, так и непротонированном состоянии, легко изменяет химические и адсорбционные свойства при изменении значения pH среды [1, 2].

Обычно при синтезе композитов, содержащих минеральные материалы, исследователи учитывают жесткость каркаса минералов, их растворимость в воде, растворах кислот и щелочей, а также термическую и гидролитическую стабильность [3]. В работах [4-8] синтезированы полианилинсодержащие композиты на основе монтмориллонита, каолинита, палыгорскита, цеолита, силикагеля, аэросила и исследованы их адсорбционные свойства по отношению к ионам Cu^{2+} , Hg^{2+} , F^- , анионным и катионным красителям.

Преимуществом применения растительных отходов (природных биополимеров) при синтезе композитов является наличие в их составе различных функциональных групп (-ОН, -COOH, >C=O и др.). Авторами работ [9-16] разработаны методики синтеза полианилинсодержащих композитов на основе крахмала, опилок (пихты, эвкалипта, грецкого ореха), рисовой шелухи и показано, что они эффективны при выделении ионов Zn^{2+} , Cr^{3+} , NO_2^- , а также анионных и катионных красителей. В настоящее время сведения о применении растительных материалов, в частности, ежегодно возобновляемых агропромышленных растительных отходов, таких как стебли и солома, при синтезе полианилинсодержащих композитов-адсорбентов крайне малочисленны [17, 18].

Л.М. Солдаткина*,
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Л.С. Непомящая,
студентка химического факультета, Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

*Адрес для корреспонденции: soldatkina@onu.edu.ua

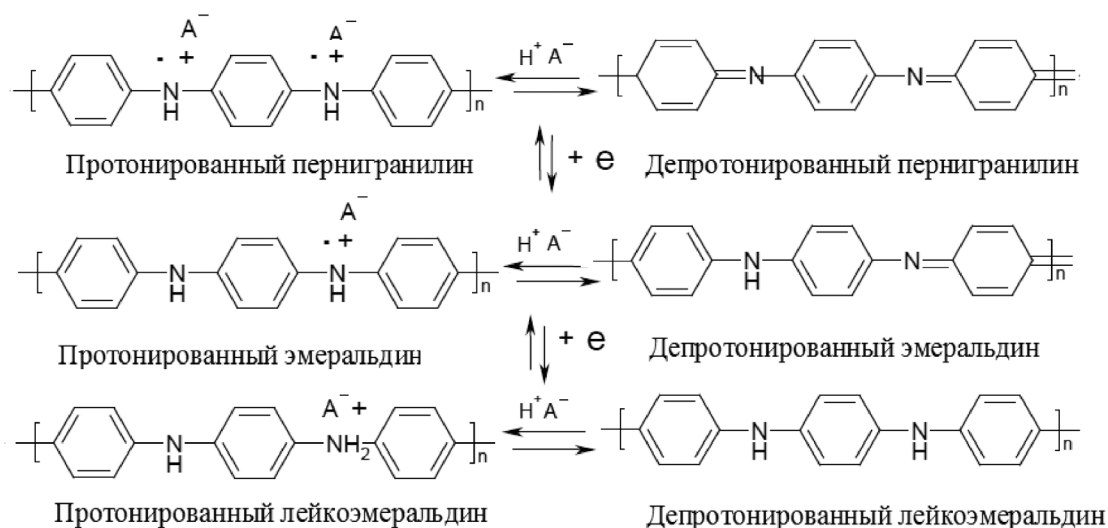


Рис. 1. Формы нахождения ПАН в различных состояниях окисления и протонирования кислотой.

Цель данной работы: синтезировать композиты «стебли кукурузы — полианилин» (СК-ПАН) и «солома ячменя — полианилин» (СЯ-ПАН) в присутствии разных окислителей анилина, а также исследовать возможность их применения в качестве адсорбентов для выделения анионных красителей из водных растворов.

Материалы и методы исследования

В работе использовали реактивы (HCl, $(NH_4)_2S_2O_8$, KIO_3 , $FeCl_3$, NaOH, KBr, $C_6H_5NH_2$) марки ч.д.а. (ЗАО «Харьковреахим»). Все растворы готовили на дистиллированной воде. Перед полимеризацией анилин дважды перегоняли под вакуумом.

Стебли кукурузы (СК) и солому ячменя (СЯ) собрали в Измаильском р-не Одесской обл. в 2012 г. в фазе завершения плодоношения. Растительные отходы высушивали при температуре 20-25 °С до влажности 8 %, измельчали на электри-

Ключевые слова: адсорбент, композит, полианилин, анионные красители

ческой универсальной дробилке КДУ-2.5 и рассеивали для получения частиц с размером <250 мкм. К измельченному растительному сырью (5 г) добавляли дистиллированную воду (модуль 1:20) выдерживали в течение 48 ч при 20 °С, затем промывали растительное сырье дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С до постоянной массы. Подготовленные образцы СК и СЯ применяли для получения композитов.

Согласно литературным данным [19-21] СК и СЯ являются типичными лигноцеллюлозными материалами, химический состав которых представлен в табл. 1.

В данной работе приняты следующие условные обозначения шести синтезированных полианилинсодержащих композитов на основе стеблей кукурузы и соломы ячменя: СК-ПАН₁ и СЯ-ПАН₁ — образцы после полимеризации анилина в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$; СК-ПАН₂ и СЯ-ПАН₂ — образцы после полимеризации анилина в присутствии KIO_3 ; СК-ПАН₃ и СЯ-ПАН₃ — образцы после

Таблица 1

Химический состав растительных отходов

Растительные отходы	Содержание, масс.%			Литературный источник
	целлюлоза	гемицеллюлозы	лигнин	
СК	39	30	8	[19]
	35	17	7	[20]
СЯ	34	22	14	[20]
	31-34	24-29	14-15	[21]

Таблица 2

Физико-химические свойства адсорбентов

Адсорбент	Влажность, %	pH _{ТНЗ}	Насыпная масса, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
СК	8,0	6,7	0,10	46,5
СК-ПАН ₁	9,1	3,0	0,14	60,4
СК-ПАН ₂	9,0	3,2	0,14	69,4
СК-ПАН ₃	8,9	4,4	0,19	23,4
СЯ	8,0	5,5	0,13	45,3
СЯ-ПАН ₁	9,0	3,0	0,14	58,9
СЯ-ПАН ₂	8,9	3,0	0,15	48,7
СЯ-ПАН ₃	8,8	4,2	0,15	33,8

полимеризации анилина в присутствии FeCl₃.

Физико-химические свойства исследованных адсорбентов представлены в *табл. 2*. Влажность, удельную поверхность (по метиленовому голубому) и насыпную массу адсорбентов определяли по методикам, изложенным в работе [22], значение их pH точки нулевого заряда (pH_{ТНЗ}) по методике, изложенной в работе [23].

Адсорбционные свойства немодифицированных растительных отходов СК, СЯ и полианилинсодержащих композитов изучали по отношению к кислотному красному и кислотному оранжевому (ООО «Рубежанский краситель»), основные характеристики которых представлены в *табл. 3*. Это анионные красители, широко применяемые на предпри-

ятиях текстильной промышленности для окрашивания тканей.

Для выяснения изменений, которые происходят с растительными материалами при синтезе на их поверхности ПАН, получены и проанализированы ИК-спектры немодифицированных растительных отходов СК, СЯ и полианилинсодержащих композитов в области 800-4000 см⁻¹ на инфракрасном Фурье спектрометре «Perkin-Elmer». Образцы готовили в виде таблеток с KBr, содержащих 2 мг адсорбента в 400 мг KBr.

Адсорбцию красителей исследовали в статических условиях. В стеклянные колбы, содержащие 50 см³ водного раствора анионного красителя с концентрацией 1×10⁻⁴ М, добавляли адсорбент в количестве 0,5 г (кроме специально оговоренных опытов). Содержимое колб встряхивали в аппарате для встряхивания с частотой колебаний 150 кол./мин в течение 1 ч при 20 °С. После отделения водной фазы от адсорбента определяли концентрацию красителя после адсорбции в водной фазе фотоколориметрически на приборе КФК-2-УХЛ 4.2.

Степень адсорбционного выделения красителей рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100,$$

где c_0 — начальная концентрация красителя до адсорбции; c — концентрация красителя после адсорбции.

Таблица 3

Основные характеристики анионных красителей

Краситель	Структурная формула	Брутто-формула	λ_{max} , нм	М, г/моль
кислотный красный (КК)		C ₂₀ H ₁₄ N ₂ S ₂ O ₇	490	458
кислотный оранжевый (КО)		C ₁₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ SNa	490	350

Результаты и их обсуждение

Химический синтез адсорбентов-ком- позитов

Синтезировали адсорбенты-композиты СК-ПАН и СЯ-ПАН в присутствии разных окислителей анилина ((NH₄)₂S₂O₈, KIO₃ или FeCl₃) при молярном соотношении анилин:окислитель = 1:1.

К 5 г СК или СЯ, подготовленных по изложенной выше методике, добавляли 100 см³ 0,2 М водного раствора анилина в среде 0,1 М HCl (модуль 1:20), выдерживали смесь 20 ч при 20 °С, затем жидкость отделяли от твердой фазы с помощью воронки Бюхнера. К отделенной твердой фазе добавляли небольшими порциями при перемешивании 100 см³ 0,2 М раствора-окислителя. Продолжительность полимеризации 5 ч при температуре 20 °С. Полученные композиты СК-ПАН и СЯ-ПАН промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 50 °С.

ИК-спектры адсорбентов

Из табл. 4 видно, что в ИК-спектрах немодифицированных растительных материалов и полианилинсодержащих композитов присутствуют широкие полосы ~ 3400 см⁻¹, которые могут быть отне-

сены к валентным колебаниям ОН-групп [24]. В этой же области ИК-спектра проявляются межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия ОН-групп в результате образования водородных связей. В спектрах всех исследованных образцов обнаружены полосы: валентных колебаний СН-связей в метильных и метиленовых группах (2919-2923 см⁻¹ — асимметричные, 2843-2880 см⁻¹ — симметричные) и карбониллов (1639-1734 см⁻¹) [24, 25]. Следовательно, при синтезе композитов «растительные отходы — ПАН» происходит «мягкое» модифицирование растительных материалов, при котором существенно не разрушаются внутримолекулярные связи целлюлозы и лигнина, входящие в состав соломы и стеблей.

Модификация растительных материалов ПАН подтверждается наличием в спектрах композитов полос, характеризующих хиноидные (1585-1609 см⁻¹) и бензоидные группы (1440-1463 см⁻¹) ПАН [16], отсутствующие в спектрах немодифицированных растительных материалов.

Влияние природы окислителя анилина при полимеризации ПАН на адсорбционные свойства композитов

Проведенные исследования показали (рис. 2), что композиты СК-ПАН и ЯС-ПАН позволяют извлечь анионные

Таблица 4

Отнесение полос в ИК-спектрах адсорбентов

Отнесение полосы	$\bar{\nu}$, см ⁻¹							
	СК	СК-ПАН ₁	СК-ПАН ₂	СК-ПАН ₃	СЯ	СЯ-ПАН ₁	СЯ-ПАН ₂	СЯ-ПАН ₃
$\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$	3402	3402	3401	3386	3358	3370	3356	3367
$\nu(\text{C-H})$ в CH ₃ -, CH ₂ -группах	2923 2843	2922 2848	2920 2848	2920 2856	2919 2845	2920 2880	2920 2852	2920 2848
$\nu(\text{C=O})$	1730	1731	1732	1732	1734	1732	1732	1733
$\nu(\text{C=O})$	1639	1648	1655	1649	1650	1650	1649	1647
$\text{N}=\text{Q}^*=\text{N}$	- ***	1585	1607	1602	- ***	1602	1596	1609
$\text{N}-\text{B}^{**}-\text{N}$	- ***	1440	1450	1462	- ***	1463	1461	1462

*) Q — хиноидная группа; **) B — бензоидная группа; ***) — полоса отсутствует в ИК-спектре

красители из водных растворов с более высокой степенью выделения, чем немодифицированные растительные материалы СК и СЯ. Установлено, что полианилин-содержащие композиты, синтезированные с помощью таких окислителей анилина, как персульфат аммония или иодат калия, более эффективны, чем композиты, синтезированные с помощью окислителя хлорид железа.

Значения стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар, принимающих участие при полимеризации анилина, относительно водородного электрода равны следующим величинам:

$$\begin{aligned} E^{\circ}(S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-}) &= 2,010 \text{ В}, \\ E^{\circ}(IO_3^{-}|I_2) &= 1,195 \text{ В}, \\ E^{\circ}(Fe^{3+}|Fe^{2+}) &= 0,771 \text{ В} \end{aligned} \quad [26].$$

Следовательно, при окислительной полимеризации анилина в системе, содержащей растительные отходы в виде стеблей или соломы, адсорбционная способность полученных композитов по отношению к анионным красителям выше в случае применения более сильных окислителей анилина. Применение сильных окислителей при синтезе ПАН на поверхности растительных материалов, по-видимому, способствует образованию однородных композитов, содержащих в своем составе более окисленные формы ПАН [27].

Влияние pH на адсорбционные свойства композитов

Из рис. 3, 4 видно, что на немодифицированных адсорбентах СК и СЯ максимальная степень выделения анионных красителей равна 70-85 % при pH 2, а при последующем увеличении значений pH степень выделения красителей резко снижается. На композитах СК-ПАН₁, СК-ПАН₂, СЯ-ПАН₁ и СЯ-ПАН₂ степень выделения анионных красителей составляет ≥80 % в интервале значений pH от 2 до 4. Композиты СК-ПАН₃ и СЯ-ПАН₃ менее эффективны как адсорбенты, чем другие исследованные композиты.

Высокая степень выделения анионных красителей на композитах СК-ПАН

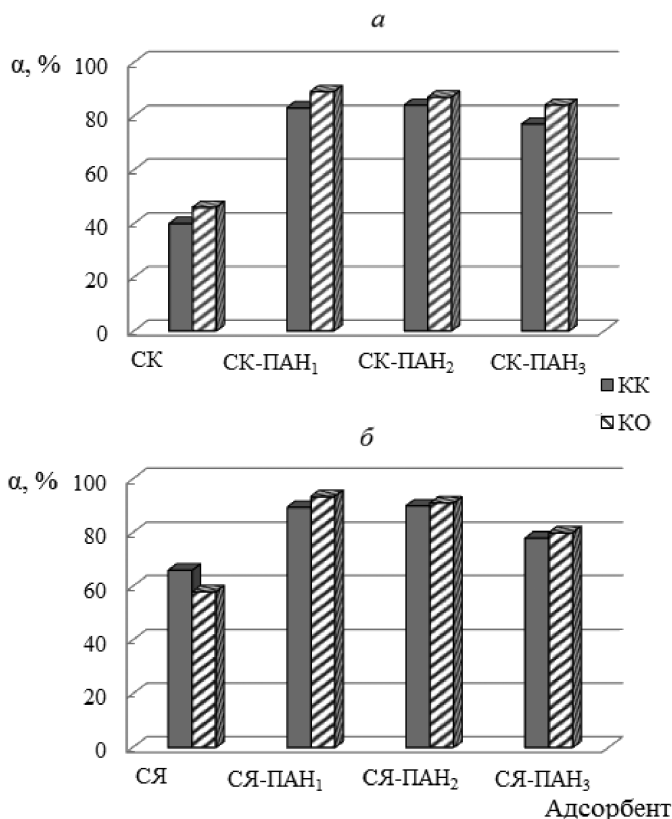


Рис. 2. Эффективность СК, СЯ и композитов СК-ПАН₁, СЯ-ПАН₁, синтезированных в присутствии разных окислителей анилина, по отношению к анионным красителям при pH 3.

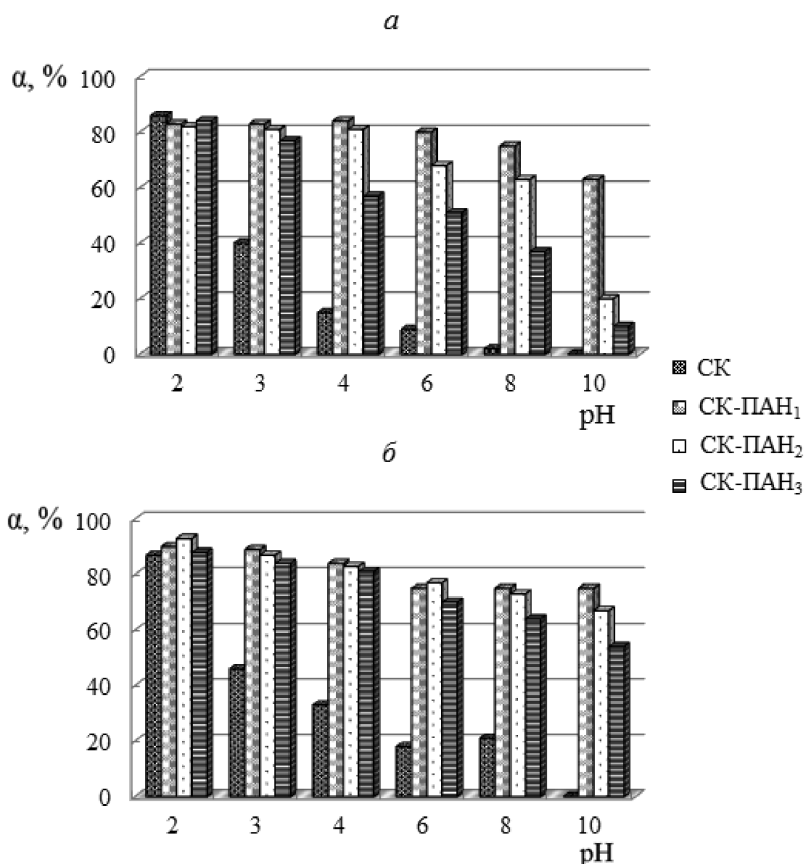


Рис. 3. Зависимость степени выделения (α) красителей КК (а) и КО (б) на СК и композитах СК-ПАН от pH среды.

и СЯ-ПАН при pH 2-4 может быть объяснена тем, что органический анион красителя электростатически взаимодействует с положительно заряженным протонированным азотом имино-групп ПАН. При изменении pH от 4 до 8 степень протонирования имино-групп на поверхности композитов уменьшается, соответственно снижается и степень выделения анионных красителей. Аналогичная закономерность установлена авторами работы [9] при адсорбционном выделении анионных красителей из растворов с разными значениями pH с помощью композита «крахмал – ПАН».

Анализ полученных результатов показал, что адсорбционная способность композитов при выделении анионных красителей из растворов с pH 2-6 может быть представлена в виде следующих рядов: 1) СК-ПАН₁>СК-ПАН₂>СК-ПАН₃; 2) СЯ-ПАН₁>СЯ-ПАН₂>СЯ-ПАН₃; 3) СЯ-ПАН₁>СК-ПАН₁>СЯ-ПАН₂>СК-ПАН₂. В связи с тем, что при адсорбционном выделении анионных красителей

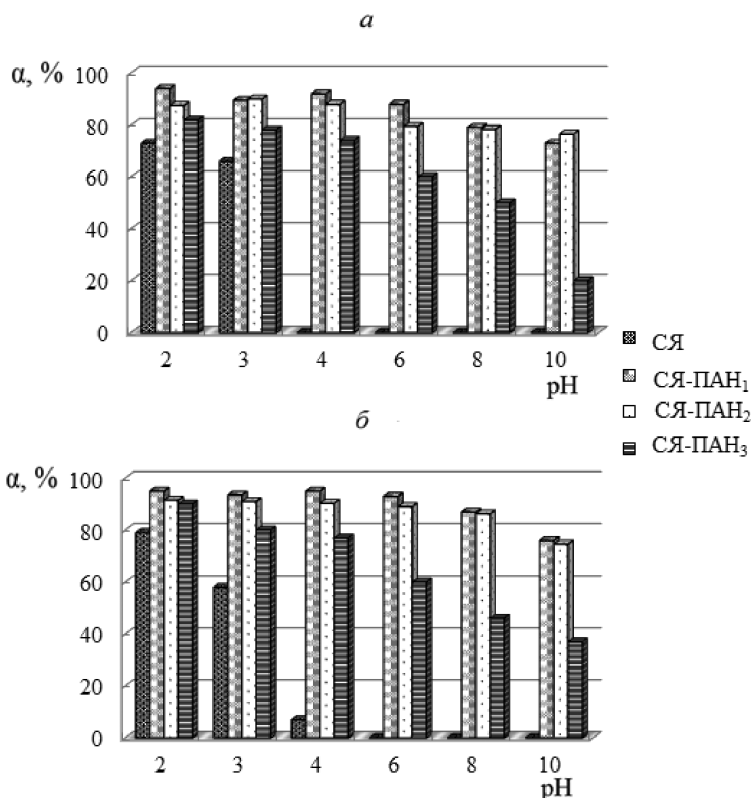


Рис. 4. Зависимость степени выделения (α) красителей КК (а) и КО (б) на СЯ и композитах СЯ-ПАН от pH среды.

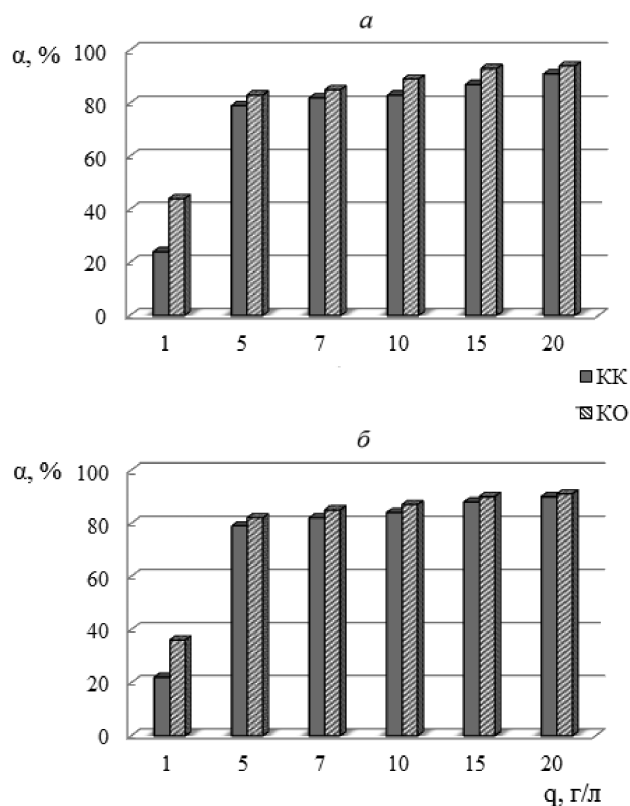


Рис. 5. Зависимость степени выделения (α) красителей от расхода (q) композитов СК-ПАН₁ (а) и СК-ПАН₂ (б) при pH 3.

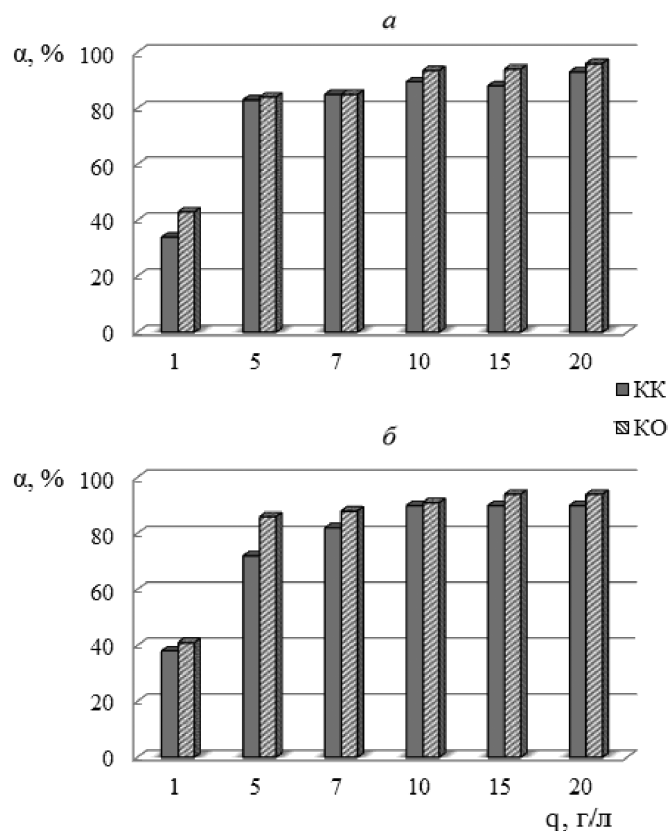


Рис. 6. Зависимость степени выделения (α) красителей от расхода (q) композитов СЯ-ПАН₁ (а) и СЯ-ПАН₂ (б) при pH 3.

наименее эффективными оказались композиты СК-ПАН₃ и СЯ-ПАН₃, в дальнейшем их адсорбционная способность не изучалась.

Влияние дозы (расхода) композитов

При очистке воды эффективность адсорбционного процесса существенно зависит от дозы адсорбента, поэтому важными являются исследования по нахождению оптимального расхода адсорбентов. При выделении анионных красителей оптимальным расходом композитов СК-ПАН₁, СК-ПАН₂, СЯ-ПАН₁ и СЯ-ПАН₂ является 10 г/л (рис. 5, 6). При последующем увеличении расхода этих композитов от 10 до 20 г/л степень адсорбционного выделения анионных красителей практически не изменяется. В работе [12] при выделении анионного красителя оптимальный расход композита «опилки — ПАН», синтезированного в нейтральной среде с использованием в качестве окислителя анилина персульфата аммония, составил 16 г/л.

Заключение

Синтезированы новые композиты «стебли кукурузы — полианилин» и «солома ячменя — полианилин» в присутствии разных окислителей анилина. Установлено, что адсорбционная активность композитов по отношению к анионным красителям выше в случае применения при полимеризации анилина более сильных окислителей. Показано, что композиты «стебли кукурузы — ПАН» и «солома ячменя — ПАН» являются эффективными адсорбентами анионных красителей в диапазоне pH 2-6 при их расходе 10 г/л.

Литература

1. Gordana Ćirić-Marjanović. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synthetic Met.* 2013. №177. P. 1–47.
2. Яцишин М.М. Морфологія плівок поліаніліну на поверхні аморфного металевго сплаву Al₈₇Ni₈Y₅ /

М.М. Яцишин, Л.М. Бойчишин, Є.П. Ковальчук та інш. // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2012. Т. 3. №1. С. 74–81.
3. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
4. Karthikeyan M. Studies on the defluoridation of water using conducting polymer/montmorillonite composites / M. Karthikeyan, K.K. Satheesh Kumar, K.P. Elango // *Environ. Technol.* 2012. V. 33. №7. P. 733–739.
5. Benhebal Hadj. Preparation of polyaniline-modified local clay and study of its sorption capacity/ Hadj Benhebal, Messaoud Chaib, Ange'lique Leonard et al. // *J. Nanostruct. Chem.* 2014. V. 4. P. 98–103.
6. Cui Hao. Adsorption of aqueous Hg(II) by a polyaniline/attapulgite composite / Hao Cui, Yan Qian, Qin Li, Qiu Zhang, Jianping Zhai // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 211–212. P. 216–223.
7. Mohamad M. Ayad. Anionic dye (Acid Green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite / M. Ayad. Mohamad, Ahmed Abu El-Nasr // *J. Nanostruct. Chem.* 2012. V. 3. №3. P. 1–9.
8. Остапович Б. Полімеризація аніліну на поверхні дисперсного оксиду кремнію / Б. Остапович, Ю. Семенюк // *Вісник Львів.ун-ту. Серія Хімія.* 2008. №49. С. 112–117.
9. Janakia V. Starch-polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent / V. Janakia, K. Vijayaraghavanb, B. Ohc et al. // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 90. P. 1437–1444.
10. Ansari R. Removal of nitrite ions from aqueous solutions using conducting electroactive polymers / N. Khoshbakht Fahim, A. Fallah Delavar // *Open Proc. Chem. J.* 2009. V. 2. P. 1–5.
11. Ansari R. Application of polyaniline as an efficient and novel adsorbent for azo dyes removal from textile wastewaters / R. Ansari, Z. Mosayebzadeh // *Chem. Pap.* 2011. V. 65. № 1. P. 1–8.
12. Ansari R. Removal of Eosin Y, an anionic dye, from aqueous solutions using conducting electroactive polymers / R. Ansari, Z. Mosayebzadeh // *Iranian Polymer J.* 2010. V. 19. №7. P. 541–551.
13. Ansari R. Application of polyaniline for removal of Acid Green 25 from aqueous / R. Ansari, S. Alaie, A. Mohammad-Khar // *J. Sci. Ind. Res.* 2011. V. 70. P. 804–809.
14. Ansari R. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using polyaniline conducting polymer as a novel adsorbent / R. Ansari, Z. Mosayebzadeh, A. Mohammad-khar // *J. Adv. Sci. Res.* 2011. V. 2. №2. P. 27–34.

15. Farah K. Isothermal and thermodynamical modeling of chromium (III) adsorption by composites of polyaniline with rice husk and sawdust / K. Farah, R. Rehman, T. Mahmud et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2012. V. 57. №1. P. 1058–1063.
16. Ghorbani M. Removal of Zinc ions from aqueous solution using polyaniline nanocomposite coated on rice husk / M. Ghorbani, H. Eisazadeh, A.A. Ghoreyshi // Iranica J. Energy Environ. 2012. V. 3. №1. P. 66–71.
17. Солдаткина Л.М. Адсорбционные свойства стеблей кукурузы, модифицированных полианилином / Л.М. Солдаткина, В.В. Менчук, М.А. Завричко // Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18. №4. С.13–19.
18. Soldatkina L.M. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions using polyaniline coated onto corn stalks as novel low adsorbents / L.M. Soldatkina, T.V. Goncharuk, V.O. Novotna // 34 International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques and International Conference «Modern Problems of Surface», 2014. Kiev. P. 180.
19. Miretzky P. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review / P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli // J. Hazard. Mater. 2010. V. 180. P. 1–19.
20. Mussatto Solange I. Lignocellulose as raw material in fermentation processes / I. Mussatto Solange, J. A. Teixeira // Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology. 2007. V. 1. №1. P. 897–907.
21. Hussein M. Utilization of barley straw as a source of a activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution / M.Hussein, A.A. Amer, A. El-Maghraby, N.A.Taha // J. Appl. Sci. Res. 2007. V. 3. № 11. P. 1352–1358.
22. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1984. 592 с.
23. Somasekhara Reddy M.C. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium / M.C. Somasekhara Reddy, L. Sivaramakrishn, A. Varada Reddy // J. Hazard. Mater. 2012. V. 203–204. P. 118–127.
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. 444 с.
25. Кочева Л.С. Структурнохимическая характеристика недревесных видов целлюлозы / Л.С. Кочева, О.В. Броварова, Н.А. Секушин и др. // Лесной журнал. 2005. №5. С. 86–93.
26. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 10-е изд., испр. и дополн. СПб.: «Иван Федоров», 2003. 240 с.
27. Меньшикова И.П. Влияние природы инициатора на реакционную способность композиционного материала полианилин-наилон-6 / И.П. Меньшикова, К.А. Милакин, В.Г. Сергеев // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. №1. С. 186–189.

L.M. Soldatkina, L.S. Nepomyaschaya

SYNTHESIS OF COMPOSITES «PLANT WASTE — POLYANILINE» AND THEIR ADSORPTION PROPERTIES FOR ANIONIC DYES

The work is devoted to obtaining of new composites «plant waste — polyaniline» for removal of anionic dyes from aqueous solutions. It has been shown that at pH 2-6 anionic dyes can be removed by 70-90% on the composites «corn stalks — polyaniline» and by 88-95% on the composites «barley straw — polyaniline» which were obtained by oxidative polymerization of aniline on the surface of plant materials using an oxidant such as ammonium persulphate or potassium iodate.

Key words: adsorbent, composite, polyaniline, anionic dyes