

АДСОРБЦИЯ НЕПОЛЯРНЫХ И ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ БИОНАНОКОМПОЗИЦИЯМИ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ

Умаров Бахром Сманович

*преподаватель кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

Яркулов Ахрор Юлдашевич

*доц. кафедры физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: yaaxror@rambler.ru*

Рахматкариева Феруза Гайратовна

*д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhfi@yandex.ru*

Акбаров Хамдам Икромович

*д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии
Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент*

ADSORPTION OF NONPOLAR AND POLAR MOLECULES BY DIACETATE CELLULOSE-SILICA BIONANOCOMPOSITIONS

Bakhrom Umarov

*Lecturer of the Physical chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Akhror Yarkulov

*Docent of the Physical chemistry Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Feruz Rakhmatkarieva

*DSc, leading researcher,
Institute of General and Nonorganic Chemistry,
Academy of the Science of the Republic of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Khamdam Akbarov

*Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом исследована адсорбция паров n-гептана и аммиака бιονаноконпозициями диацетат целлюлозы (ДАЦ) и кремнезем. Определены их дифференциальные теплоты адсорбции гибридными наноконпозиционными материалами ДАЦ-кремнезем.

ABSTRACT

The adsorption of n-heptane and ammonia vapors by bionanocomposites of cellulose diacetate (DAC) and silica was studied by a precision adsorption-calorimetric method. The differential heats of adsorption of n-heptane and ammonia vapors in hybrid nanocomposite materials DAC-silica have been determined.

Ключевые слова: ДАЦ, кремнезем, бионаноконпозиция, н-гептан, аммиак, изотерма, теплота адсорбции.
Keywords: DAC, silica, bionanocomposition, n-heptane, ammonia, isotherm, heat of adsorption.

Введение. Наряду с развитием золь-гель-химии органо-неорганические гибридные материалы в последнее время привлекают большое внимание как в промышленности, так и в научных исследованиях. Вдохновляясь естественными процессами биоминерализации, которые, как считается, регулируются белками и полисахаридами, многие недавние исследования сосредоточены на включении полисахарида в неорганическую сеть с помощью золь-гель процесса, управляемого полисахаридом, начиная с предшественников алкоксисилоксана [1-3]. В настоящее время органо-неорганические гибридные материалы на основе полисахаридов приобретают все большее значение при разработке функциональных биоматериалов [4, 5]. Которые выгодно отличаются от материалов, полученных с помощью обычных химических сшивающих реагентов, поскольку они обладают такими преимуществами, как низкая токсичность и высокая биосовместимость.

Гибриды органо-неорганических полимеров являются привлекательными материалами для оптических устройств, методов разделения, биосенсоров, конструкционных материалов, катализаторов и их носителей. Пористость является ключевым свойством материалов, в которые используются для приготовления катализаторов, носителей и адсорбентов, и при этом важными параметрами являются высокая площадь поверхности и контроль размера пор.

Анализ литературных данных указывает на отсутствие данных по механизму и термодинамическим свойствам адсорбции неполярных и полярных молекул гибридными ДАЦ-кремнеземными бионаноконпозициями. В частности, на основе изучения адсорбционных свойств гибридных ДАЦ-

кремнеземных бионаноконпозиции, структуры пористости, количества активных центров (гидрофиль/гидрофоб), их силы и природы на высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установке будут получены многочисленные данные, которые послужат достижению практических и научных результатов.

Целью данной работы является исследование прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом адсорбции паров н-гептана и аммиака бионаноконпозициями ДАЦ-кремнезем и определение дифференциальных теплот адсорбции.

Экспериментальная часть. Прецизионные адсорбционно-калориметрические исследования проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволяющей проводить дозировку адсорбата объемно-жидкостным методом и подключенным к ней изотермическим дифференциальным автоматическим микрокалориметром типа Тиана-Кальве [6, 7].

Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью. Перед началом опыта адсорбенты откачивались в течение 10 ч до высокого вакуума 10^{-5} - 10^{-6} Па [8].

Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции н-гептана и аммиака в полулогарифмических координатах на ДАЦ-кремнеземных гибридных бионаноконпозиционных материалах представлены на рис.1 и 2.

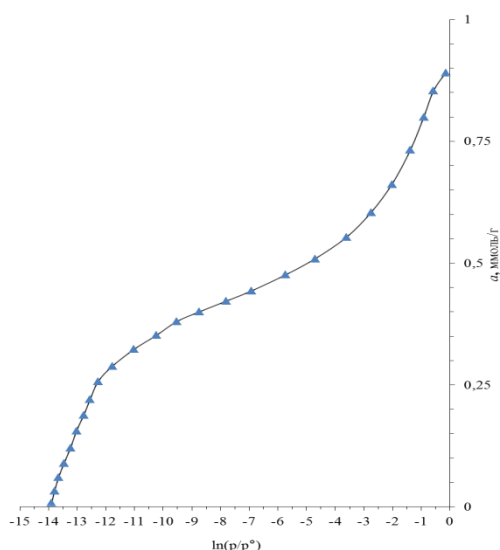


Рисунок 1. Изотерма адсорбции н-гептана на диацетатцеллюлоза-кремнеземном гибридном бионаноконпозиционном материале при 303К

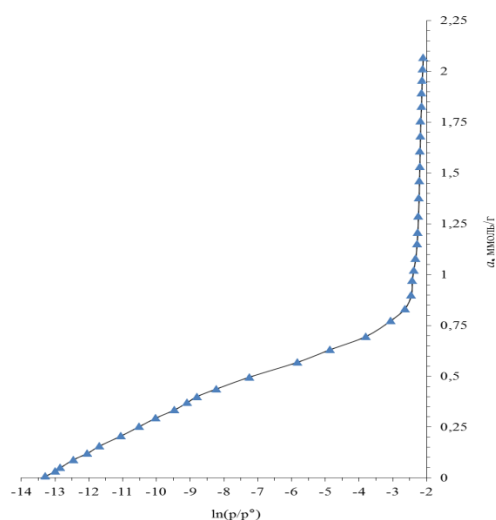


Рисунок 2. Изотерма адсорбции аммиака на диацетатцеллюлоза-кремнеземном гибридном бионаноконпозиционном материале при 303К

При низких давлениях изотерма н-гептана поднимается практически линейно до $\ln(p/p_0)=-11,78$, с увеличением давления изотерма имеет вогнутый вид, и достигает насыщения 0,89 ммоль/г. Изотерма аммиака при низких давлениях поднимается линейно до $\ln(p/p_0)=-2,64$ с увеличением давления кривая монотонно возрастает до насыщения 2,068 ммоль/г. Резкий подъем изотерм указывает на наличие в бионанокompозите активных центров, на котором происходит мгновенная адсорбция, а также на однородность микропор и высокую сорбционную способность [9, 10].

Исследование теплоты и энтропии адсорбции важно для изучения адсорбат-адсорбентного и адсорбат-адсорбатного взаимодействий в адсорбентах с различной структурой поглощения. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом

Пельтье позволило более чем на порядок увеличить точность измерения теплоты адсорбции. Изотермы адсорбции находятся в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции н-гептана и аммиака на гибридном бионанокompозите ДАЦ-кремнезем, которые представлены на рис. 3-4.

Адсорбция н-гептана на гибридных ДАЦ-кремнеземных бионанокompозитах при заполнениях (до 0,5 ммоль/г) имеет ступенчатый вид, а теплота адсорбции понижается от 94 до 84 кДж/моль (рис.3.) и сопровождается резким падением теплоты от 84 кДж/моль, далее идет приблизительно до теплоты конденсации н-гептана (36,13 кДж/моль). Адсорбция н-гептана во всей энергетической гидрофобной области меняется приблизительно на каждой ступени в пределах 0,08 ммоль/г.

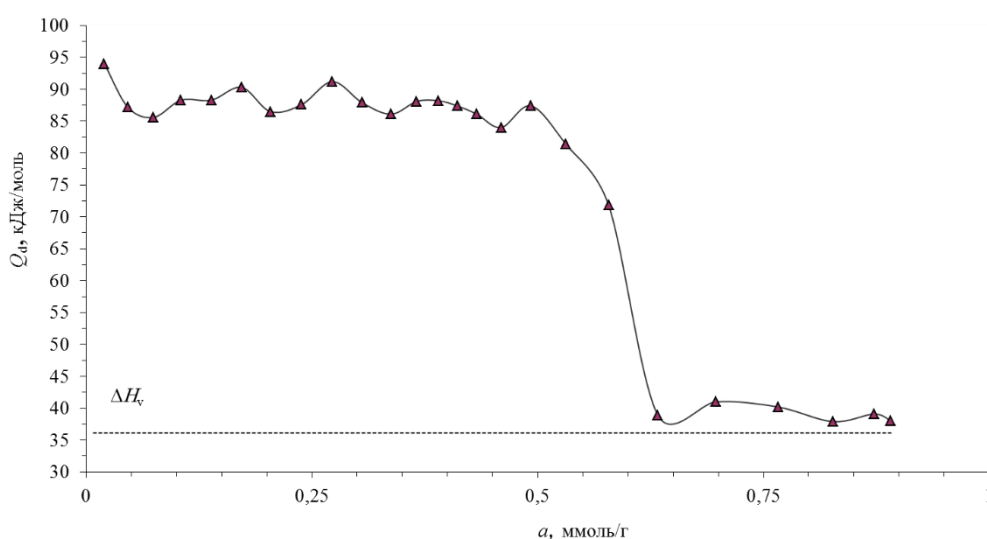


Рисунок 3. Дифференциальная теплота адсорбции н-гептана на диацетатцеллюлоза-кремнеземном гибридном бионано-композиционном материале при 303К, горизонтальная штриховая линия-теплота конденсации н-гептана при 303К

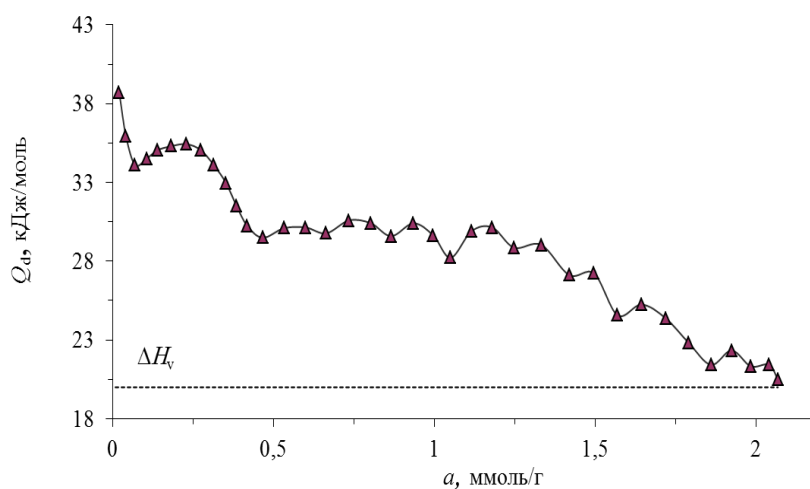


Рисунок 4. Дифференциальная теплота адсорбции аммиака на диацетатцеллюлоза-кремнеземном гибридном бионано-композиционном материале при 303К, горизонтальная штриховая линия-теплота конденсации аммиака при 303К

Из рис.4. видно, что приведенная кривая имеет сложный ступенчатый вид. В дальнейшем эти волны на кривой для простоты условно будем называть ступенями, появление их также связано со структурными изменениями при взаимодействии в системе адсорбат–адсорбент. Кривая теплоты адсорбции аммиака на ДАЦ-кремнеземном материале указывает о наличие двух гидрофильных центров, где на первом из них адсорбирует 0,40 ммоль/г аммиака, теплотой адсорбции равной 38,7 кДж/моль. На вторых гидрофильных центрах в соответствии со ступенями кривой Q_d её можно выделить 9 секций с теплотой адсорбции, меняющейся от 29,5 кДж/моль до теплоты конденсации.

Сложный характер изотерм и значений дифференциальных теплот адсорбции отражают тонкие детали адсорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а также между адсорбатами [11, 12].

Адсорбция аммиака в первой энергетической гидрофильной области меняется в пределах 0,07–0,467 ммоль/г и сопровождается резким падением теплоты адсорбции от 34,10 до 29,50 кДж/моль.

Во второй относительно низкоэнергетической гидрофильной области адсорбция аммиака меняется от 0,467 ммоль/г до полного насыщения, причём на каждый из 9 секциях равна 0,2 ммоль/г и при этом она характеризуется незначительным понижением теплоты адсорбции от 29,5 кДж/моль приблизительно до теплоты конденсации аммиака (20 кДж/моль).

Выводы

1. Исследовано изотерма адсорбции н-гептана поднимается практически при низких давлениях линейно до $\ln(p/p_0)=-11,78$, с увеличением давления изотерма имеет вогнутый вид, и достигает насыщения 0,89 ммоль/г. Изотерма аммиака при низких давлениях поднимается линейно до $\ln(p/p_0)=-2,64$ с увеличением давления кривая монотонно возрастает до насыщения 2,068 ммоль/г.

2. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана и аммиака в гибридном ДАЦ-кремнеземном бионанокпозиционном материале имеет ступенчатый вид, на котором н-гептан и аммиак адсорбируется теплотой, равной 94 и 38,7 кДж/моль, соответственно.

Список литературы:

- Sequeira S; Evtuguin DV; Portugal, I. preparation and properties of cellulose-silica hybrid composites // Journal of Polymer Composites. -2009. -V.30(9). -P. 1275-1282.
- Vandana Singh, Preeti Srivastava, Angela- Singh, Devendra Singh, Tulika Malviya. Polysaccharide-Silica Hybrids: Design and Applications // Journal of Polymer Reviews. -2016. -V.56(1). -P. 113-136.
- J.E. Meegan, A. Aggeli, N. Boden, R. Brydson, A.P. Brown, L. Carrick, A.R. Brough, A. Hussain, R.J. Ansell. Designed Self-Assembled β -Sheet Peptide Fibrils as Templates for Silica Nanotubes Adv. Funct. Mater. V- 14(1), 2004, P. 31-37.
- Yurii A. Shchipunov, Tat'yana Yu. Karpenko Hybrid Polysaccharide-Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Technique // J. Langmuir. -2004. V-.20(10). -P. 3882-3887.
- K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, M. Boissère, J.M. Devoisselle. Porous Chitosan-Silica Hybrid Microspheres as a Potential Catalyst. Chem. Mater. 16 (2004) 3367-3372.
- Akhror Yarkulov, Bakhrom Umarov, Feruza Rakhmatkarieva, Nuritdin Kattaev, Khamdam Akbarov, Elyor Berdimurodov // Diacetate cellulose-silicon bionanocomposite adsorbent for recovery of heavy metal ions and benzene vapours: An experimental and theoretical investigation. Biointerface Research in Applied Chemistry. Open-Access Journal (ISSN: 2069-5837). Volume 12, Issue 3, 2022, 2862 – 2880
- Abdurakhmonov Eldor Baratovich, Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Ergashev Oybek Karimovich Determination of ammonia's adsorption properties in NaLSX zeolite by calorimetric method // "International Journal of Materials and Chemistry" 2020.
- Якубов Йулдош Юсупбоевич, Рахматкариева Фируза Гайратовна Дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5//Universum: химия и биология. Выпуск: 11(77) Ноябрь 2020. Часть 2. С.44-47.
- A.Yu.Yarkulov, I.B.U.Sagdullayev, I.B.S.Umarov, 2F.G.Rakhmatkariyeva, I.Kh.I.Akbarov// Precision Adsorption-Calorimetric Investigations Of Thermodynamic Properties Of Hybrid Nanocompositions Of Diacetate Cellulose-Silica. International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 12s, (2020), pp. 2936-2943
- Адсорбционные и термодинамические свойства механических смесей и нанокпозиций хитозан-кремнезем // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. Яркулов А.Ю. [и др.]. 2020. № 3(69). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8907>
- Адсорбция воды гибридными нанокпозициями хитозан-кремнезем // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. Яркулов А.Ю. [и др.]. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature /archive /item /9475>
- Адсорбция бензола гибридными нанокпозициями хитозан-кремнезема // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. Яркулов А.Ю. [и др.]. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9479>