IFLOSLANGAN SUVDAN OG'IR METALL IONLARINI AJRATISH UCHUN NANOGIBRID FIBROIN-SILICA ADSORBENTI

Ch.Q. Begimqulova, D.Sh.Shakarova*
Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
***O‘zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi**

Аннотация.Наногибридный фиброин/кремнеземный адсорбент был синтезирован с заданными структурными и функциональными характеристиками при золь-гель процесса также их физико-химические свойства были исследованы. Сорбционные свойства адсорбента фиброина/кремнезема, то есть влияние pH и предварительный концентрации металлов на адсорбцию ионов Cd(II) и Pb(II) были изучены.

Ключевые слова: наногибриды, золь-гель метод, фиброин-кремнезем адсорбент, тяжелые металлы, адсорбция.

Annotation. The nano-hybrid fibroin/silica adsorbent was synthesized with specified structural and functional characteristics by sol-gel process and their physic-chemical properties have been studied. The sorption properties of fibroin/silica adsorbent, i.e., the effect of pH and initial metal concentration on the adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions were studied.

Annotasiya. Nanogibrid fibroin/kremnezem adsorbenti zol-gel jarayoni yordamida kerakli strukturaviy va funksional xususiyatlari bilan sintez qilindi, hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari o‘rganildi. Fibroin/kremnezem adsorbentining sorbsion xususiyatlari ya’ni Cd(II) va Pb(II) ionlarining adsorbsiyasiga p^H va dastlabki metall konsentratsiyasining ta’siri o‘rganildi.

Key words: nanohybrids, sol-gel method, fibroin-silica adsorbent, heavy metals, adsorption.

Kirish. Hozirgi vaqtda sanoat inqilobi ifloslantiruvchi moddalarning atrof-muhitga tarqalishini tezlashtirdi va og'ir metallar eng keng tarqalgan ifloslantiruvchi moddalardan biri hisoblanadi. Tarkibida zaharli metallar bo‘lgan oqava suvlarga anionlar qo‘shib tozalash mumkin, bu esa metallarning erimaydigan tuzlar holida cho‘kishiga olib keladi. Boshqa usullarga membranali filtrlash, faollashtirilgan uglerod va ion almashinadigan qatronlar yordamida adsorbsiya kiradi, ular sanoat oqava suvlarini tozalash uchun ham ishlatilishi mumkin [1,2].

Biroq, bu materiallarning metall kationlari bilan nisbatan zaif o'zaro ta'siri bilan bog'liq ko'plab kamchiliklar mavjud [3]. Buni bartaraf etish uchun ko'plab tadqiqotchilar gibrid materiallar, organo-yopishqoqlar va sirt o'zgartirilgan mezoporli materiallar kabi funksional adsorbentlarni ishlab chiqdilar [4]. Oqava suvlarni tozalashda og'ir metall ionlari uchun ideal adsorbent katta sirt maydoni, g'ovak hajmi, yuqori adsorbsiya qobiliyati, yuqori mexanik barqarorlik, yaxshi moslik, mavjudlik, iqtisodiy samaradorlik va ekologik toza xususiyatlarga ega bo'lishi kerak. So'nggi yillarda, yaxshi xususiyatlarga ega bo'lgan funktsional

materiallarning bir turi sifatida, fibroin og'ir metal ionlarini adsorbsiyalashda katta potentsial qo'llaniladi, chunki fibroin makromolekulalarining aminokislotalari metall ionlariga kuchli xelatlovchi ta'sir ko'rsatadi. Fibroin suvni tozalash va og'ir metallarni olishda og'ir metal ionlarini adsorbsiyalash uchun taklif qilingan [5].

Turli noorganik moddalar bilan fibroin asosidagi gibrid materiallar olindi, ular mexanik kuchning oshishi tufayli potentsial ustunlikka ega. Shu sababli, makromolekulalarni noorganik zarrachalar bilan birlashtirish orqali bunday materiallarni ishlab chiqish tadqiqotning eng innovatsion yo'nalishlaridan biriga aylandi [6]. Sellyuloza/kremniy, xitozan/kremniy, xitosan/titan, fibroin/kremniy dioksidi va xitozan/zeolit A [7] kabi turli polisaxarid va polipeptid/noorganik moddalar ham ma'lum.

Ushbu ishning maqsadi mexanik mustahkamligi yuqori bo'lgan fibroin/kremniy g'ovakli nanogibrid adsorbentni olish va tavsiflash hamda sintezlangan mahsulotning Cd(II) va Pb(II) ionlariga nisbatan adsorbsion xususiyatlarini baholashdan iborat.

Materiallar va usullar. Tarkibida 12% fibroin bo‘lgan nanogibrid fibroin/kremniy dioksid sorbenti ilgari [8] da chop etilgan usul yordamida olingan.

Olingan fibroin/kremniy dioksidi adsorbenti energiya dispersli rentgen nurlari (EDX) skanerlash elektron mikroskopiyasi yordamida tavsiflangan.

Infraqizil spektrlar Fourier transform infraqizil spektrofotometri bilan qayd etilgan. Sirt maydoni va g'ovak hajmi -77 0C da azot porozimetriyasi bilan aniqlandi.

Cd(II) va Pb(II) ionlarining adsorbsiyasini o‘rganish quyidagi usul bo‘yicha statik rejimda davriy aralashtirish bilan olib borildi [9]. Fibroin/kremniy adsorbentining (mg metall ionlari/g sorbent) massa birligi uchun adsorbsiyalangan metall ionlarining miqdori quyidagi ifoda yordamida hisoblangan:

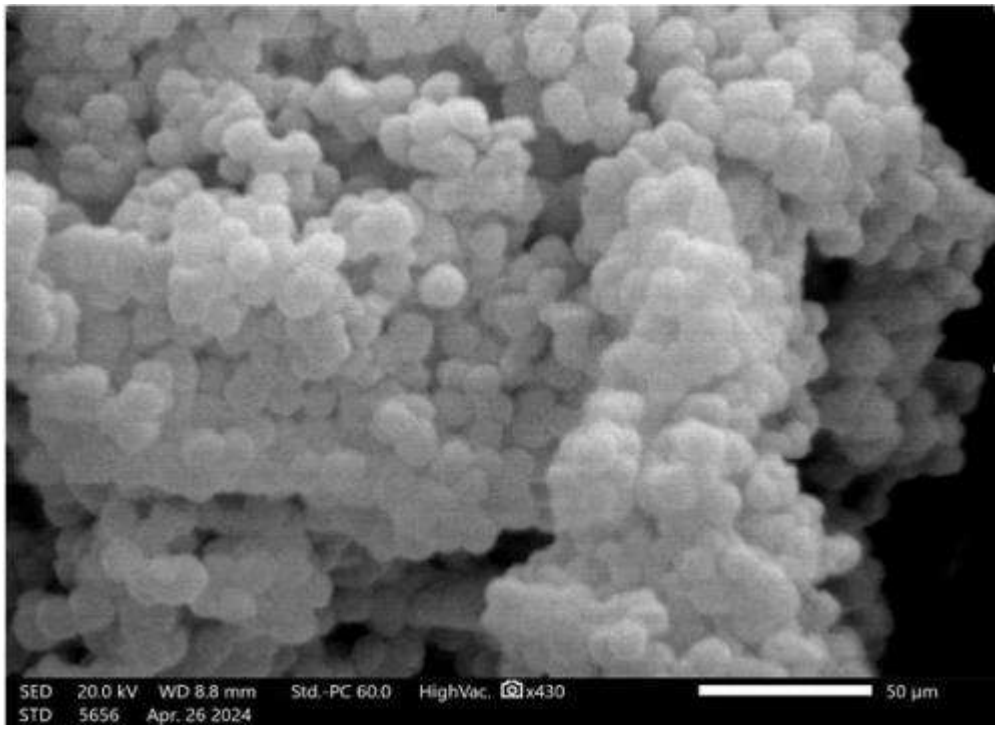
$$\text{Adsorbsiyalangan metall ionlari} = [(C^{\circ} - C) \times V] = [m \times 1000]$$

bu erda C◦ va C - mos ravishda inkubatsiya davridan oldin va keyin suvli fazadagi metall ionlarining konsentratsiyasi (mg/l);

V – suvli fazaning hajmi (ml);

m – ishlatiladigan sorbent miqdori (g).

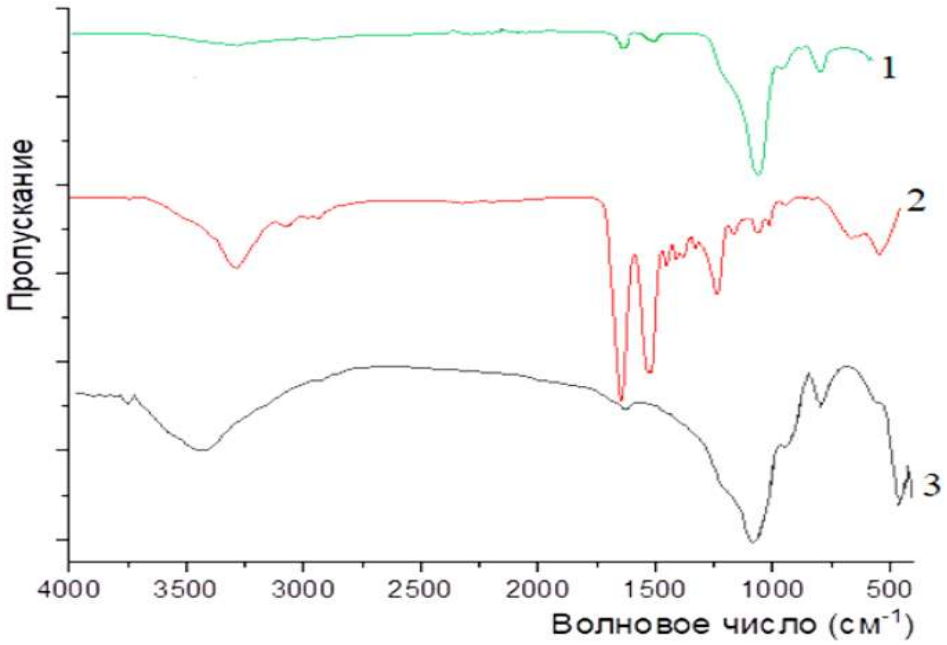
Natijalar va muhokama. Olingan fibroin/kremniy gibrid materialini SEM usuli yordamida morfologik o‘rganish shuni ko‘rsatdiki, sintez natijasida 5-25 mkm gacha bo‘lgan sferik “malina shaklidagi” zarrachalar hosil bo‘ladi (1.a-rasm).



1-rasm. Fibroin/kremniy nanogibrid adsorbent namunasining SEM natijalari

Fibroin-kremnezem bionanokompozitlarning IQ - spektroskopiya analizlarida amidli funksional guruhlar (NH_2) zanjirni asosli, karboksilli (COOH) guruhlar kislotali xarakterga ega bo‘lishiga olib keladi. Bitta fibroin zanjiri 1 % musbat 3 % manfiy zaryadga, 18 % neytral' va 78 % qutbsiz aminokislota qoldig‘i bilan peptid bog’lari orqali birikkan. Shu sababdan fibroin kuchsiz poliamfolit hisoblanadi.

IQ spektroskopiyadan nanokompozit strukturasini aniqlash bo‘yicha tadqiqotlarning asosiy qismi sifatida foydalanib, IQ spektrlarda aniqlangan tavsifiy chastotalar yordamida, katta ehtimollik bilan birikmalardagi funksional guruhlar va strukturaviy elementlarni identifikasiyalash mumkin. Shu bilan birgalikda IQ spektroskopiya ipak proteinlarning konformasiyasini juda yaxshi aniqlash imkonini beruvchi analiz usuli hisoblanadi. Dastlabki komponentlarning IQ- spektrlari olinib, so‘ngra olingan nanokompozit materialining spektrlari o‘zaro taqqoslandi. Spektrlarni taqqoslashda asosiy e'tibor 700 dan 1400 sm^{-1} gacha bo‘lgan “barmoq izlari” deb yuritiladigan sohaga qaratilgan (2-rasm). Barcha tabiiy polimer uchun tavsifli bo‘lgan yutilish polosalari kuzatiladi, ularga 3000-3300 sm^{-1} chastota sohasidagi maksimumi 3440 sm^{-1} da H-bog‘ni o‘z ichiga olgan OH va NH – guruhlar tufayli hosil bo‘lgan keng va jadal polosalarni kiritish mumkin hamda 2900-2910 sm^{-1} chastotalar sohasidagi CH – guruhlar valentli tebranishiga oid ikki polosani keltirish mumkin. Amid–I va Amid–II orasida Fermi rezonansi tufayli vujudga kelgan 1650-1417 sm^{-1} chastotalar sohasida yutilish polosalari amid guruhlarining valentli tebranishi bilan belgilangan.



2-rasm. 1- Fibroin/kremniy nanogibrid adsorbent, 2-Sof fibroin, 3-kremnezem namunalarining IQ-spektroskopiya natijalari

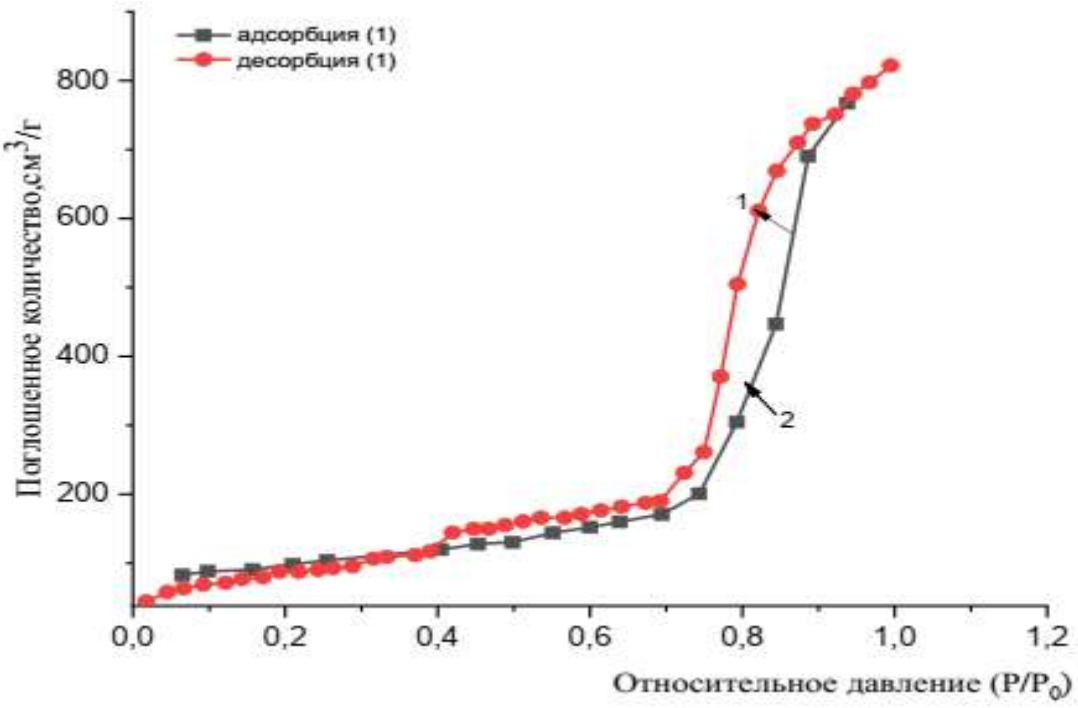
2 – rasmda (2) fibroinning spektri keltirilgan, adabiyotlardan ma'lumki oddiy proteinlarning β – strukturali konformatsiyalarida Amid –I, amid –II, amid –III 1640- 1625, 1524-1515, 1265 cm−1 va asosan 1630, 1530, 1265, va 700 cm−1 ko'rinish sohalari namoyon bo'ladi, biz ko'rinish sohalarini spektrimizda ham yaqqol ko'ringani va sintez uchun sof fibroin ishlatilganligidan dalolat beradi.

Taqqoslash maqsadida toza silikagelni spektri ham 2 – rasm (3)da ko'rsatilgandek, siklik strukturadagi Si-OH silanol guruh tebranishlariga tegishli 1200-1090 sm^{-1} sohada joylashgan maksimumi 1160 sm^{-1} bo'lgan jadal keng yutilish polosasini, hamda Si-OH guruhga tegishli 790 sm-1 dagi yutilish polosasini ta'kidlash mumkin. Alohida Si-OH silanol guruhga tegishli, OH – guruh valent tebranishi bilan bog'liq bo'lgan 940 sm^{-1} polosalarni va 360-300 sm-1 dagi polosalarini ko'rish mumkin.

Bu spektrni tavsifli yutilish polosasi 798 sm^{-1} bo'lgan silikagel namunani 9 – rasm bilan taqqoslaganda sezilarlidir.

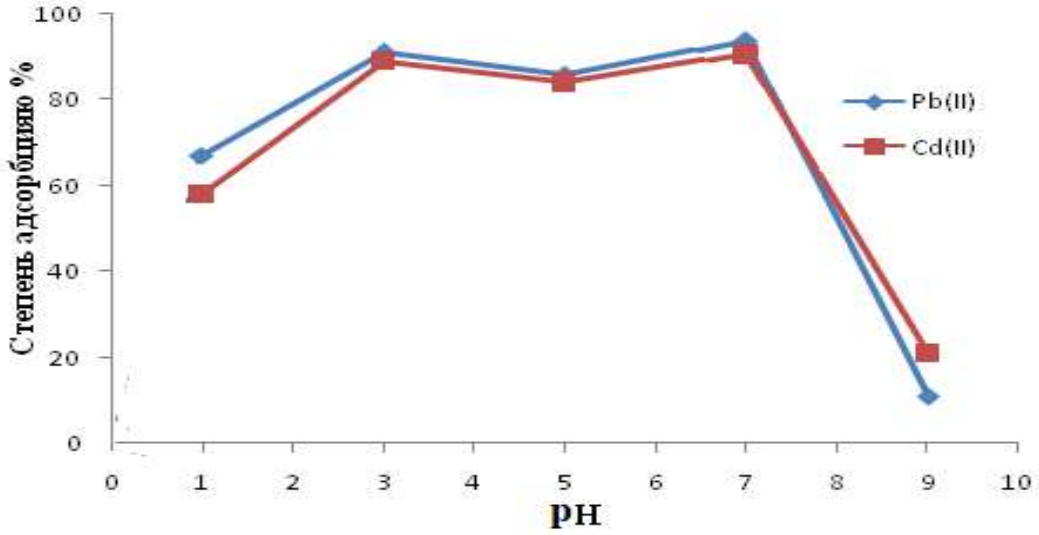
Fibroin/kremnezem bionanokompozit namunalarimiz spektrlarida (2(1)-rasm) 1600 sm^{-1} da yutilish polosasi kuzatiladi, u tavsifli polosasi 1650 va 1417 sm^{-1} da bo'lgan fibroinni ishtirokidan dalolat beradi.

Pb (II) va Cd (II) ionlariga nisbatan fibroin/kremniy nanogibrid adsorbentning adsorbsion xususiyatlari pH 1 dan 9 gacha bo'lgan eritmalar yordamida baholandi.



3-rasm. Fibroin/kremniy nanogibrid adsorbentida azot adsorbsiyasi/desorbsiya izotermasi.

Ma'lumki, eritmaning pH qiymati adsorbsion jarayonlarda muhim rol o'ynaydi, bu adsorbent sirt zaryadlarining o'zgarishiga katta ta'sir qiladi [10]. 4-rasmda Pb (II) va Cd (II) ionlarining adsorbsiya darajasining o'rganilayotgan eritmalarning pH qiymatlariga bog'liqligi egri chiziqlari ko'rsatilgan.



4-rasm. Pb (II) va Cd (II) ionlarining adsorbsiya darajasining o'rganilayotgan eritmalarning pH qiymatlariga bog'liqligi

Berilgan egri chiziqlardan ma'lum bo'ladiki, kislotalilik pasayganda, ya'ni eritmalarda pH qiymati 3 ga ko'tarilganda, ikkala metal ionlarining adsorbsiya darajasi oshadi va pH darajasiga qadar deyarli bir xil darajada o'zgarib turadi. qiymati 7. Biroq, pH qiymatlarining 9 ga qadar yanada oshishi bilan adsorbsiya

darajasining pasayishi kuzatiladi. Shuning uchun ham kuchli kislotali, ham ishqoriy muhit fibroin/kremniy nanogibrid adsorbent yuzasida adsorbsiya markazlarini faolsizlantiradi. Pb (II) va Cd (II) ionlarining adsorbsiyasi uchun eritmalarning optimal pH qiymatlari 3 dan 7 gacha bo'lgan pH qiymatlari oralig'ida olinishi kerak. Ushbu pH qiymatlarida Pb (II) ning ionlari konsentratsiyasi 67% dan 94% gacha, Cd(II) ionlari 91% gacha oshadi.

Xulosa. Shunday qilib, biz sintez qilgan va tavsiflangan nanogibrid fibroin/kremniy nanogibrid adsorbenti pH 3 dan 7 gacha bo'lgan diapazonda Pb(II) va Cd(II) ionlariga nisbatan sezilarli adsorbsion faollikni namoyon etadi va Pb(II) ionlarining konsentratsiyasi 94% gacha oshirish imkonini beradi. Shuning uchun belgilangan pH qiymatlari diapazoni optimal hisoblanadi. Bu bizga ifloslangan suvlardan og'ir metall ionlarini ajratish uchun olingan adsorbentni tavsiya qilish imkonini beradi.

Adabiyotlar

1. Ofoefule, A. Wastewater: treatment options and its associated benefits, in wastewater évaluation and management / A. Ofoefule // Intech-Piblishers Croatia, 2011. - 189 p.
2. Пирузян, А.В. Перспективный сорбент на основе отходов растительного сырья для очистки жиросодержащих сточных вод / А.В. Пирузян, Т.Н. Боковикова, Ю.В. Найденов // Фундаментальные исследования. -2008. - №10.-С. 62-66.
3. Bailey SE, Olin TJ, Bricka M, Adrian DD. A review of potentially low-cost adsorbents for heavy metals. Water Res 1999;33:2469-79.
4. Simona Căprărescu, Violeta Purcar, Annette Madelene Dăncilă,[2] and Oanamari Daniela Orbuleț Study of Polyvinyl Alcohol-SiO_2 Nanoparticles Polymeric Membrane in Wastewater Treatment Containing Zinc Ions.
5. Chi, H., Wang, S., Li, T., & Li, Z. (2021). Recent progress in using hybrid silicon polymer composites for wastewater treatment. Chemosphere, 263, 128380.
6. Chongdar, S.; Bhattacharjee, S.; Bhaumik, A. Porous organic–inorganic hybrid materials for catalysis, energy and environmental applications. Chem. Commun. 2022, 58, 3429–3460.
7. Muniyappan Rajiv Gandhi, S. Meenaksh. Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II). International Journal of Biological Macromolecules 50 (2012) 650–657.
8. *Shakarova D.Sh., Begumkulova Ch.K., Xolmuminov A.A.*Zol-gel jarayonida fibroin-kremnezem bionanogibrid materiallarining shakllanishi. Samarqand davlat universiteti ilmiy axborotnomasi.2019-yil, 5-son. 6-10 b.

9. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog Polym Sci 2005;30:38-70.
10. Crini G and Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies Progress in Polymer Science 2008. 33(4): 399–447.