AMMIAK MOLEKULASINI DIATSETATSELLYULOZA-KREMNEZEM GIBRID BIONANOKOMPOZITSIYASIGA ADSORBSIYALANISH XOSSALARI

Yarkulov Axror Yuldashevich
O‘zMU fizikaviy kimyo kafedrasi dotsenti, k.f.d.
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

Annotatsiya. Diatsetatsellyuloza(DAS)-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga 303 K da ammiak molekulasini adsorbsiyalanish izotermasi boshlang’ich qismdan to to‘yinishgacha MHTNni uch hadli tenglamasi bilan tavsiflandi. Adsorbsiya termokinetikasi va differensial issiqligida esa dastlabki ammiak molekulalarining adsorbsiyalanishini muvozanat qaror topish vaqti 6,5 soatni hamda differensial issiqligi 38,7 kJ/mol ga teng bo‘ldi. Differensial molyar entropiya egrisi ammiakni miqdori 1 mmol/g gacha bo‘lganda adsorbent sirt yuzasidagi harakatchanligi yuqori, 1 mmol/g dan so‘ng ammiak molekulalarining adsorbentga mustahkam ravishda joylashgani kuzatildi.

Kalit so‘zlar: bionanokompozitsiya, adsorbsiya, izoterma, diatsetatsellyuloza, kremnezem, ammiak, differensial issiqlik va entropiya.

Аннотация. Изотерма адсорбции молекул аммиака на гибридном бионанокомпозите диацетатцеллюлоза (ДАЦ)–кремнезем при 303 К была описана трёхчленным уравнением ТОЗМ в диапазоне от начального участка до насыщения. По данным термокинетики адсорбции и дифференциальной теплоты установлено, что время установления равновесия при адсорбции первых молекул аммиака составляет 6,5 часа, а дифференциальная теплота адсорбции равна 38,7 кДж/моль. Кривая дифференциальной молярной энтропии показывает, что при количестве аммиака до 1 ммоль/г его подвижность на поверхности адсорбента высокая, тогда как при превышении 1 ммоль/г наблюдается прочная фиксация молекул аммиака на адсорбенте.

Ключевые слова: бионанокомпозит, адсорбция, изотерма, диацетатцеллюлоза, кремнезем, аммиак, дифференциальная теплота и энтропия.

Abstract. The adsorption isotherm of ammonia molecules on a diacetate cellulose (DAC)–silica hybrid bionanocomposite at 303 K was described by a three-term TVFM equation over the range from the initial region to saturation. Based on adsorption thermokinetic data and differential heat analysis, it was established that the equilibrium establishment time for the adsorption of the first ammonia molecules is 6.5 hours, and the differential heat of adsorption is 38.7 kJ/mol. The differential molar entropy curve indicates that at ammonia loadings up to 1 mmol/g,

ISSN 3030-3907

the mobility of ammonia molecules on the adsorbent surface is high, whereas above 1 mmol/g, strong fixation of ammonia molecules on the adsorbent is observed.

Keywords: bionanocomposite, adsorption, isotherm, diacetate cellulose, silica, ammonia, differential heat and entropy.

KIRISH

Tadqiqot dolzarbligi. Atmosfera havosining zararli gazlar bilan ifloslanishi zamonaviy ekologik muammolardan biri bo‘lib, ularning orasida ammiak (NH_3) sanoat va qishloq xo‘jaligi manbalaridan keng miqyosda ajralib chiqishi bilan alohida ahamiyatga ega. Ammiakning past konsentratsiyalarda ham inson salomatligi va atrof-muhitga salbiy ta’siri uni samarali adsorbsiyalash uchun yangi materiallar yaratishni talab etadi. So‘nggi yillarda ekologik toza va yuqori samarali adsorbentlar sifatida organik–noorganik gibrid bionanokompozitsiyalarga qiziqish ortib bormoqda[1-3]. Ushbu jihatdan, biologik parchalanadigan va funksional guruhlarga boy diatsetatsellyuloza hamda yuqori sirt maydoni va barqarorligi bilan ajralib turuvchi kremnezem kombinatsiyasi istiqbolli hisoblanadi. Zol-gel usuli esa past haroratlarda g‘ovak tuzilishga ega, bir jinsli DAS-kremnezem gibrid materiallarini sintez qilish imkonini beradi[4,5]. DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasining ammiak molekulalarini adsorbsiyalash xossalarini o‘rganish gaz tozalash va sensor tizimlari uchun yangi funksional materiallar yaratish nuqtai nazaridan ilmiy va amaliy jihatdan dolzarb hisoblanadi[6,7].

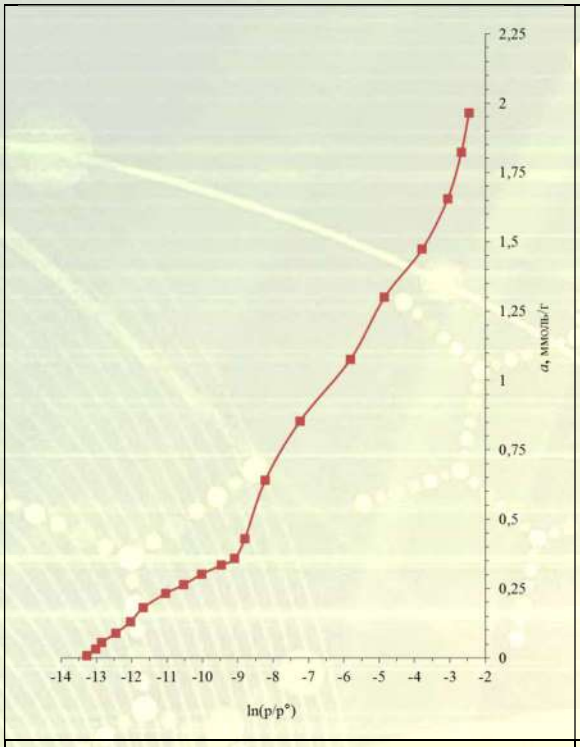
Tadqiqotning maqsadi DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak molekulasini 303 K da adsorbsiyalanish izotermasi, termokinetikasi, differensial issiqligi va entropiyasini tahlil qilishdan iboratdir.

Tadqiqot metodologiyasi: Zol-gel usulida olingan DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasini ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanish izotermalarini o‘lchash uchun universal yuqori vakuumli pretsizion adsorbsion-kalorimetrik uskuna va unga ulangan Tian-Kalve DAK-1-1A turidagi differensial mikrokalorimetrli sistemadan foydalanildi.

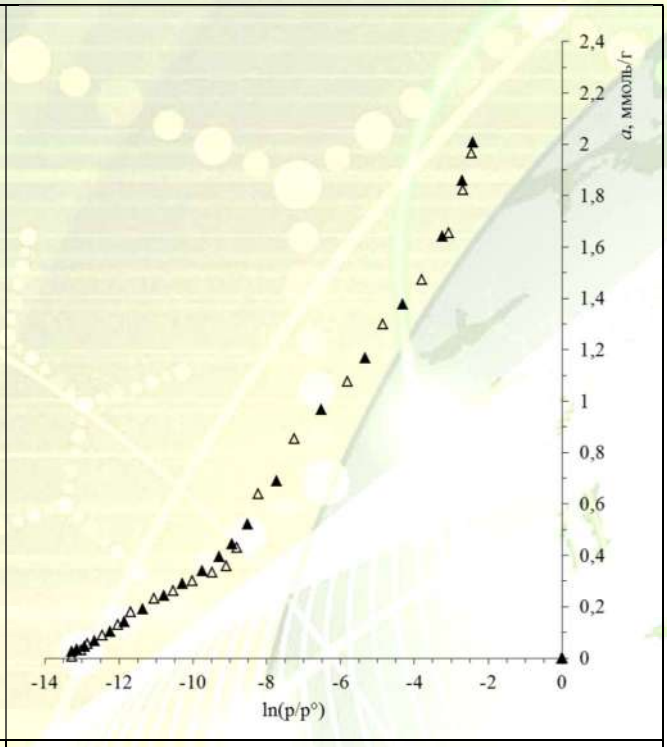
OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING XULOSASI

DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak gazi past nisbiy bosimda $\ln(p/p_o)=-9,0$ adsorbsiyalanish miqdori 0,36 mmol/g gacha izoterma chiziqli ravishda ko‘tarilib, undan so‘ng bosim ortib borishi bilan egri chiziq monoton ravishda 2,0 mmol/g gacha ortib borib to‘yindi(1-rasmda). Izotermaning keskin ko‘tarilishi bionanokompozitda faol markazlar mavjudligini, unda tezda adsorbsiya sodir bo‘lishini, shuningdek mikrog‘ovaklarning bir xilligi va yuqori sorbsion qobiliyatga ega ekanligini ko‘rsatadi.

ISSN 3030-3907



1-rasm. 303 K da DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak molekulasini adsorbsiyalanish izotermasi



2-rasm. 303 K da DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak molekulasini adsorbsiyalanishini MHTN tenglamasi bilan hisoblab topilgan qiymatlarini izotermasi

2-rasmda gibrid DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitsion materialiga ammiak gazining adsorbsiyalanish izotermasi mikro-g‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasi (MHTN) tenglamasi bilan tahlil qilindi[8-11]. 2-rasmdan ko‘rinib turibdiki, MHTN bo‘yicha hisob-kitob qilib olingan ma’lumotlar eksperimental ma’lumotlarga mos keladi.

Bunda DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak gazini adsorbsiya izotermasi MHTN ning uch a’zoli tenglamasi bilan yaxshi ifodalandi:

$$a = 0{,}358 \exp\left[-(A/30{,}10)\right]^9 + 0{,}953 \exp\left[-(A/19{,}35)\right]^5 + 5{,}014 \exp\left[-(A/1{,}43)\right]^3$$

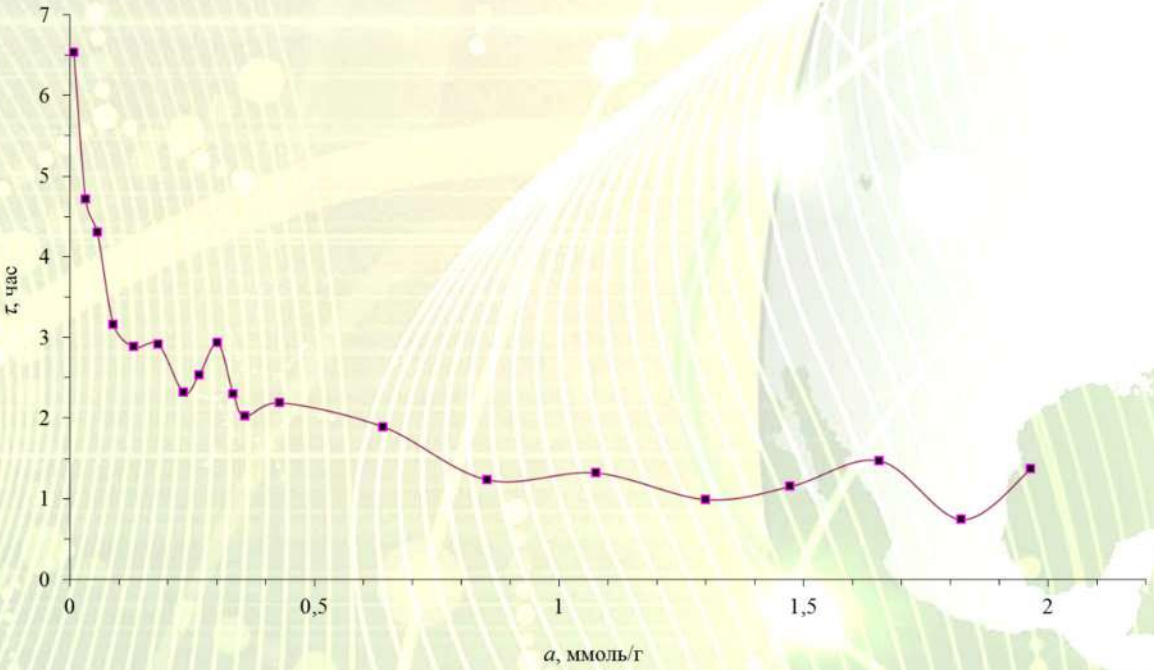
Tenglama parametrlari: birinchi qism ulushi a_{01}=0,358 mmol/g, ulushi E_{01}=30,10 kJ/mol, ulushi n_1=9; ikkinchi qism uchun ulushi a_{02}=0,953 mmol/g, E_{02}=19,35 kJ/mol, n_2=5; uchinchi qism uchun a_{03}=5,014 mmol/g, E_{03}=1,43 kJ/mol, n_3=3.

MHTN DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitini ammiak gazi bilan adsorbsiyalanishini asosan uch tipdagi adsorbsion fazalarda kechishni ko‘rsatdi. Bunda ammiak gazi bilan adsorbsiyalanishi birinchi adsorbsion fazada 5,7 % ga yaqini, ikkinchi adsorbsion fazada 15 % , uchinchi fazada esa deyarli 80 % yaqini bo‘lish bilan sodir bo‘lar ekan.

ISSN 3030-3907

Adsorbsion markazlarning soni, kuchi va lokalizatsiyasi, nanokompozitsion materialning tuzilishi, qutbli molekulalarning adsorbsiyasi mexanizmi, molekulalararo ta’sirlashuv tabiati, konformatsiyasi va adsorbsion klasterlarning holatini aniqlash uchun molekulyar tuzilish va termodinamik tavsiflar o‘rtasida korrelyatsiya o‘tkazildi hamda adsorbsiya termokinetikasi o‘rganildi[12].

3-rasmda adsorbsion muvozanat o‘rnatilish vaqti (τ) ning DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitida ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanish miqdoriga bog‘liqligi ko‘rsatilgan. Dastlabki ammiak molekulalarining adsorbsiyasi sekinlashgan bo‘lib, muvozanat qaror topish vaqti 6,5 soatni tashkil etdi, adsorbat miqdori deyarli 0,131 mmol/g ga teng bo‘lganda esa bu vaqtning 2,88 soatgacha kamayishi kuzatildi.



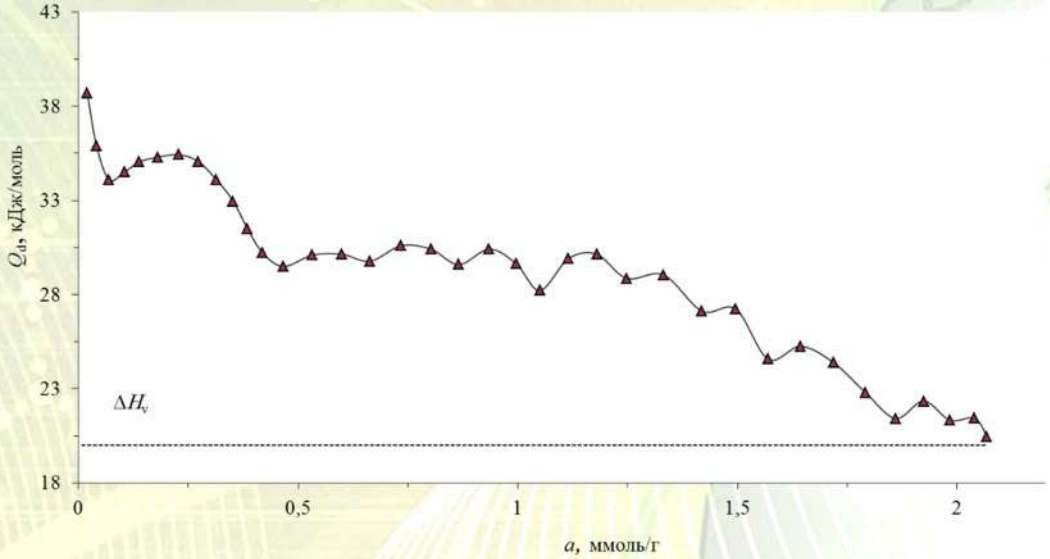
3-rasm. DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak molekulasini adsorbsiyalanish qiymatiga bog‘liq holda adsorbsion muvozanat qaror topish vaqti

So‘ngra DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitining ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanishining termokinetikasida muvozanat vaqti dastlab pog‘onasimon, keyinchalik esa chiziqli ravishda o‘zgarib, adsorbsiyaning yakuniy muvozanat qaror topish vaqti taxminan ≈1,5 soatga teng bo‘ldi.

Adsorbsiya termodinamikasini o‘rganish borasida qator ilmiy izlanishlar olib borilgan va ijobiy natijalarga erishilgan. Adsorbent g‘ovaklarida turli tuzilishga ega bo‘lgan adsorbat molekulalari yutilishida adsorbat-adsorbent va adsorbat-adsorbat ta’sirlanishlarni o‘rganish uchun adsorbsiya issiqligi va entropiyasini o‘rganish muhim hisoblanadi. Peltye effekti yordamida issiqlik

ISSN 3030-3907

oqimlari kompensatsiyasi usulini qo‘llash adsorbsiya issiqligini yanada aniq o‘lchash imkonini berdi. Adsorbsion o‘lchashlar universal yuqori vakuumli qurilmada o‘tkazildi, bu o‘z navbatida adsorbsion o‘lchashlarni o‘tkazish va yuqori aniqlikda adsorbatni yuborish imkonini berdi[13,14]. Rasmda DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitida ammiak gazi bilan adsorbsiyasining differensial issiqligi keltirilgan.



4-rasm. 303 K da gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga ammiak gazi bilan adsorbsiyalanishini differensial issiqligi. Shtrix chiziq 303 K da ammiakning kondensatsiyalanish issiqligi.

DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga dastlabki ammiak gazi adsorbsiyasining differensial issiqligi 38,7 kJ/mol ga teng bo‘ldi. So‘ngra esa, ammaik gazini adsorbsiyalanish issiqligi pog‘onasimon ravishda davom etdi, uni shartli ravishda ikkita katta gidrofil markazga ajratib oldik. Birinchi energetik gidrofil sohada ammiakning adsorbsiyasi 0,07-0,467 mmol/g ichida o‘zgaradi va adsorbsiya issiqligining 34,10 dan 29,50 kJ/mol gacha keskin pasaydi. Bunda birinchi soha adsorbent tarkibida mavjud funksional guruhlar, ikkinchi gidrofil soha esa adsorbentni g‘ovakli qatlamlari bilan ammiak molekulalarini ta’sirlashishi natijasida hosil bo‘lmoqda deyish mumkin. Bunda Q_d egri chizig‘ining zinalariga muvofiq, uni 9 qismga ajratish mumkin, adsorbsiya issiqligi 29,5 kJ/mol dan kondensatsiya issiqligigacha o‘zgaradi. Ikkinchi gidrofil markazlarda, Q_d egri chizig‘ining zinalariga muvofiq, uni 9 qismga ajratish mumkin, adsorbsiya issiqligi 29,5 kJ/mol dan kondensatsiya issiqligigacha o‘zgaradi. Izotermalarning murakkab tabiati va adsorbsiya differensial issiqliklarining qiymatlari adsorbat va adsorbent orasidagi hamda adsorbatlar orasidagi adsorbsion o‘zaro ta’sirning mayda qismlarigacha aks ettiradi. Ikkinchi nisbatan past energetik gidrofil sohada ammiak molekulasining adsorbsiyasi 0,467 mmol/g dan to‘liq to‘yingungacha o‘zgaradi va

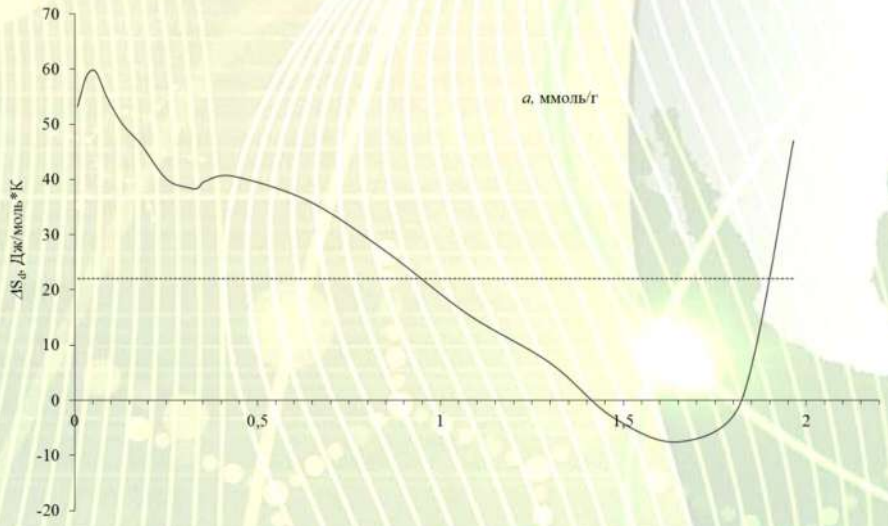
ISSN 3030-3907

9 qismning har biri uchun u 0,2 mmol/g ni tashkil qiladi va shu bilan birga adsorbsiya issiqligining kam pasayishi bilan tavsiflanadi 29,5 kJ/mol dan taxminan ammiakning kondensatsiyalanish issiqligi (20 kJ/mol)gacha.

Demak DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak gazining adsorbsiyalanishi ikkita gidrofil markaz bo‘yicha sodir bo‘lib, unda adsorbsiyalanishning sof issiqligi ≈10 kJ/mol ga teng. Adsorbsiyalanish issiqligi pog‘onasimon ko‘rinishda ekanligi hamda dastlab miqdori 0,4 mmol/g aktiv markaz hamda 0,2 mmol/g ga teng bo‘lgan ammiak gazi bo‘yicha gidrofil markazlarga teng bo‘lgan g‘ovakli qatlamlar borligi va adsorbat 38,7 kJ/mol ga teng bo‘lgan issiqlik bilan adsorbent-adsorbat ta’sirlashish sodir bo‘lib, polimolekulyar adsorbsiyalanish jarayoni ketishini ko‘rsatdi.

Adsorbentlarga turli xil molekulalarning adsorbsiyalanishida ularning adsorbent–adsorbat va adsorbat–adsorbat ta’sirlashishlarini o‘rganishda adsorbsiya issiqligidan tashqari uning entropiyasini ham tadqiq etish muhim hisoblanadi.

Ammiak gazining DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga adsorbsiya entropiyasi (ΔS_d) Gibbs–Gelmgolts tenglamasiga ko‘ra adsorbsiya izotermasi va differensial issiqligidan kelib chiqib hisoblandi [15].



5-rasm. 303 K da DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanishini differensial entropiyasi. Shtrix chiziq– o‘rtacha molyar integral entropiya; Suyuq ammiakning entropiyasi nolga teng deb qabul qilingan.

5-rasmda ammiak gazining DAS–kremnezem gibrid nanokompozitsiyasiga adsorbsiyalanishining differensial adsorbsiya entropiyasi o‘zgarishining uning adsorbsiyalanish miqdoriga bog‘liqligi ko‘rsatilgan.

DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitiga adsorbsiyalangan ammiak gazining o‘rtacha mol integral entropiyasi 22,04 J/mol·K ga teng. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, adsorbat miqdori 1 mmol/g gacha bo‘lganda adsorbent sirt

ISSN 3030-3907

yuzasidagi ammiakning harakatchanligi yuqori bo‘lar ekan. 1 mmol/g dan so‘ng ammiak molekulalarining adsorbentga mustahkam ravishda joylashgani kuzatiladi. Adsorbentga adsorbsiyalangan ammiak gazining miqdori ortishi bilan 1,97 mmol/g dan so‘ng adsorbat molekulalarining harakatchanligi yana ortib borishi aniqlandi.

XULOSALAR

1. Pretsizion adsorbsion-kalorimetrik usul yordamida DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitining ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanish izotermalari olindi;

2. Olingan izotermalar mikrog‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasi tenglamalari asosida ishlab chiqildi. Ammiak molekulasining adsorbsiyalanish izotermasi gibrid bionanokompozitda mikrog‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasining uch a’zoli tenglamasi bilan yaxshi ifodalandi;

3. DAS–kremnezem gibrid bionanokompozitida ammiak molekulasining adsorbsiyalanish termokinetikasi shuni ko‘rsatdiki, adsorbsion muvozanatni o‘rnatish vaqti sekinlashgan bo‘lib, u 6,5 soatni tashkil etdi;

4. Diatsetatsellyuloza-kremnezem gibrid bionanokompozisiyasiga ammiak molekulasi bilan adsorbsiyalanishini differentsial issiqligi pog‘onasimon o‘zgarishi hamda issiqlik qiymati 38,7 kJ/mol ekanligi aniqlandi;

5. Differensial molyar entropiya egrisi ammiakni miqdori 1 mmol/g gacha bo‘lganda adsorbent sirt yuzasidagi harakatchanligi yuqori, 1 mmol/g dan so‘ng ammiak molekulalarining adsorbentga mustahkam ravishda joylashgani kuzatildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Amanda M.B. Furtado,Yu Wang, M. Douglas LeVan. Carbon silica composites for sulfur dioxide and ammonia adsorption. J. Microporous and Mesoporous Materials. Volume 165, (1). 2013, P. 48-54.

2. Musawenkosi G. Shange et all. (2024) Factors Affecting Silica/Cellulose Nanocomposite Prepared via the Sol–Gel Technique: A Review. J. Materials 2024, 17(9), 1937. P.1-23.

3. Inês Portugal, Vânia M. Dias, Rui F. Duarte, Dmitry V. Evtuguin. Hydration of Cellulose-Silica Hybrids Assessed by Sorption Isotherms// J. Phys. Chem. B. -2010. -V.114(11). -R. 4047-4055.

4. Vitaly Kocherbitov, Stefan Ulvenlund, Maria Kober, Kjell Jarring, and Thomas Arnebrant. Hydration of Microcrystalline Cellulose and Milled Cellulose Studied by Sorption Calorimetry // The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112(12), P. 3728–3734.

5. Ahmed Salama. Polysaccharides-silica hybrid materials: New perspectives for sustainable raw materials // Journal of Carbohydrate Chemistry. 2016. V.35(3). -P. 131-149.

ISSN 3030-3907

6. Hua Zou, Shishan Wu, Jian Shen. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications // Chemical Reviews. -2008. -V.108(9). -R. 3893-957.
7. Sadanand Pandey, Shivani B. Mishra. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: Synthesis, characterizations and applications // Journal of Sol-Gel Science and Technology. -2011. -V.59(1). -P.73-94.
A.Yarkulov, B. Umarov, F. Rakhmatkarieva, N. Kattaev, Kh. Akbarov, E. 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). –2022, –V. 12(3), –P. 2862-2880
8. A.Yu. Yarkulov, B.U. Sagdullayev, B.S. Umarov, F.G. Rakhmatkariyeva, Kh.I. Akbarov. Precision Adsorption–Calorimetric Investigations Of Thermodynamic Properties Of Hybrid Nanocompositions Of Diacetate Cellulose–Silica. International Journal of Advanced Science and Technology 2020,V.29(12), P. 2936-2943
9. А.Ю. Яркулов. Термодинамические свойства гибридных диацетат целлюлозы кремнеземных нанокомпозиций. СамДУ илмий ахборотнома. Самарқанд 2020. 3-сон (121) – С. 50-54.
10. А.Ю. Яркулов. Gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasining adsorbsiyalanishini turli xil adsorbsion modellar bilan tahlili. Namangan Davlat Universiteti Ilmiy axborotnomasi. Namangan. 2025. 6-son. B.102-106.
11. А.Ю. Яркулов. Gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulasining adsorbsiyalanishi. O`zMU xabalari. Toshkent. 2024 3/1 son. B. 475-479.
12. J.K. Mamatov, A.Yu. Yarkulov, F.G. Rakhmatkariyeva, N.I. Fayzullayev, Kh.I. Akbarov. Physical and Chemical Properties of Hybrid Polyacrylonitryl-Silica Nanocomposites // International Journal of Control and Automation –2020, –V. 13, №4, P.220 – 229
13. Akhror Yarkulov, Mirazim Sobitov, Bakhrom Umarov, Feruza Rakhmatkarieva, Bakhtiyor Sagdullaev, Khamdam Akbarov. Thermodimics of adsorbtion of heptane molecules by hybrid bionanocomposite diacetatecellulose-silica. Problems in the Textile and Light Industry in the Context of Integration of Science and Industry and Ways to Solve Them AIP Conf. Proc. 3045, 030062-1–030062-6.
14. Яркулов А.Ю., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Термодинамика адсорбции молекулы н-гептана гибридным бионанокомпозитом диацетатцеллюлоза-

ISSN 3030-3907

кремнезем // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2024. 1(115). URL: https://7universum. com/ru/nature/archive/item/16610. С. 46-50.

ISSN 3030-3907