

Axror YARKULOV,  
O‘zbekiston Milliy universiteti dotsenti  
E-mail: a.yarkulov80@gmail.com

O‘zMU fizikaviy kimyo kafedrasini mudiri, prof., k.f.d. X.I. Akbarovning taqrizi asosida

## GIBRID DIATSETATSELLYULOZA-KREMNEZEM BIONANOKOMPOZITSIYASIGA N-GEPTAN MOLEKULASINING ADSORBSIYALANISHI

Annotatsiya

Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiaga 303 K temperaturada n-geptan molekulasini adsorbsiyalanish izotermasi boshlang‘ich qismdan to‘yinishgacha mikroq‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasining (MHTN) uch hadli tenglamasi bilan tavsiflandi. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiaga n-geptan molekulasini adsorbsiyalanishining differensial issiqligi pog‘onasimon ko‘rinishda hamda issiqlik miqdori 94 kJ/mol ga teng bo‘lgan adsorbent-adsorbat, adsorbat miqdori 0,5 mmol/g dan so‘ng adsorbat-adsorbat ta‘sirinish sodir bo‘lib, polimolekulyar adsorbsiyalanish sodir bo‘layotganligi aniqlandi. Differensial molyar entropiya egrisi n-geptan bug‘i molekularining adsorbentdagi holati 0,55 mmol/g gacha mustahkam holatda joylashganligini ko‘rsatdi.

**Kalit so‘zlar:** gibrid, diatsetatsellyuloza (DAS), kremnezem, n-geptan, bionanokompozitsiya, adsorbsiya, izoterma, MHTN.

## АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ Н-ГЕПТАНА ГИБРИДНЫМ БИОНАНОКОМПОЗИТОМ ДИАЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗА-КРЕМНЕЗЕМ

Аннотация

Исследованы изотерма адсорбции молекулы н-гептана при температуре 303 К на гибридном бионанокompозите ДАЦ-кремнезем. Изотерма адсорбции характеризовалась трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор от начальной части до насыщения. Установлено, что дифференциальная теплота адсорбции молекул н-гептана на гибридном нанокompозите ДАЦ-кремнезем имеет ступенчатый вид, а также происходит адсорбент-адсорбатное взаимодействие теплотой равной 94 кДж/моль, после количество адсорбата 0,5 ммоль/г адсорбат-адсорбатное взаимодействие и происходит полимолекулярная адсорбция. Кривая дифференциальной молярной энтропии показала, что молекулы паров н-гептана находятся в твердом состоянии в адсорбенте до 0,55 ммоль/г.

**Ключевые слова:** гибриды, диатцетатцеллюлоза, кремнезем, н-гептан, бионанокompозиция, адсорбция, изотерма, МХТН.

## ADSORPTION OF HEPTANE MOLECULES BY HYBRID BIONANOCOMPOSITE DIACETATECELLULOSE-SILICA

Annotation

Isotherms of adsorption of heptane molecules at 303 K on hybrid bionanocomposite diacetatecellulose-silica (DAC-silica) have been investigated. Isotherm of adsorption can be described by three-member equation of theory of volume filling of microspores from the initial part before filling. It was determined that differential heat of adsorption on n-heptane molecules on DAC-silica nanocomposite is stepped and at this interaction adsorbent-adsorbate has carried out with evaluation heat 94 kJ/mol and at quantity of adsorbate more than 0,5 mmol/g interaction adsorbate-adsorbate has been observed, adsorption can be described as polymolecular. On the base of curve of differential molar entropy has been shown that molecules of n-heptane are in solid state in adsorbent before 0,55 mmol/g.

**Key words:** hybrid, diacetatecellulose, silica, n-heptane, bionanocomposition, adsorption, isotherm.

**Kirish.** Zol-gel kimyosining rivojlanishi bilan bir qatorda organo-noorganik gibrid materiallar so‘nggi paytlarda sanoatda ham, ilmiy tadqiqotlarda ham katta e‘tiborni tortdi. Oqsillar va polisaxaridlar tomonidan tartibga solinadi deb hisoblanadigan biomineralizatsiya tabiiy jarayonlaridan, ilhomlanib, so‘nggi tadqiqotlar alkoksisioksan prekursorlar [1-3] kabi, polisaxarid tomonidan nazorat qilinadigan, zol-gel jarayonini yordamida noorganik to‘rga polisaxarid birlashtirishga qaratilgan. Hozirgi vaqtda polisaxaridlarga asoslangan organo-noorganik gibrid materiallar funksional biomateriallarning rivojlanishida tobora muhim ahamiyat kasb etmoqda. An‘anaviy kimyoviy choklovchi reaktivlar yordamida olingan materiallardan farq qiladi, chunki ular past toksiklik va yuqori biomoyillik kabi afzalliklarga ega [4-6].

Adabiyot ma‘lumotlarini tahlil qilish gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyalar tomonidan qutbsiz, qutbli molekularning adsorbsiyasi mexanizmi va termodinamik xususiyatlarini to‘g‘risida ma‘lumotlarning yetishmasligidan dalolat beradi. Xususan, gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyalarining [7, 8] adsorbsion xususiyatlarini, g‘ovaklilik tuzilishini, faol markazlarning sonini (gidrofil/gidrofob), ularning kuchi va tabiatini yuqori vakuumli adsorbsion mikrokalorimetrik o‘rganish asosida amaliy va ilmiy natijalarga erishishga xizmat qiladigan ko‘plab ma‘lumotlar olinadi.

**Tadqiqot metodologiyasi.** Yuqoridagilarni hisobga olib ilmiy ishda n-geptan molekulari bilan gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasi adsorbsiyalanish xossalarini universal yuqori vakuumli adsorbsion qurilma hamda unga ulangan differensial mikrokalorimetr Tiana-Kalve DAK-1-1A da tadqiqoti olib borildi va mikroq‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasining bilan muhokama qilindi [9].

$$\theta = \exp[-(A/E)^n] \quad (1)$$

bu yerda, a – mikroq‘ovaklardagi adsorbsiya, mmol/g; a<sub>0</sub> – adsorbsiya chegarasi, mmol/g; E – adsorbent energiyasi, ushbu energiya adsorbentlarning mikroq‘ovak strukturalari bilan bog‘langan, n — adsorbentning g‘ovak strukturalari bilan bog‘langan parametr. n – soni ko‘rsatkichlari butun sonlar bilan ko‘rsatiladi – 1, 2, 3, 4 .

E va n – haroratga bog‘liq bo‘lmagan parametrlardir. Adsorbsiya energiyasi mikroq‘ovaklar o‘lchami funksiyasidir. Adsorbsiya energiyasi E<sub>0</sub> (kJ/mol<sup>-1</sup>) va g‘ovaklar o‘lchamini nanometr (nm) o‘lchanadi.

A – adsorbsiya ishi, kJ/mol; aniqrog‘i suyuq adsorbat sirtidan (bosim R<sup>0</sup>) muvozanatli gaz fazasiga (bosim R) 1 mol gazni ko‘chirish:

$$A = RT \ln(P^0/P) \quad (2)$$

Adsorbentning to'yinish darajasini maksimal adsorbsiyaga  $a_0$  adsorbsiya kattaligi  $a$  nisbati sifatida tasavvur qilish mumkin. Shunda (1) tenglamadan quyidagini olishimiz mumkin:

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^n] \quad (3)$$

bu (3) tenglama, mikroq'ovaklarni hajmiy to'yinish nazariyasining umumiy tenglamasi hisoblanadi.

**Olingan natijalar va ularning muhokamasi.** Bizga ma'lumki, normal tuzilishdagi geptan (n-geptan –  $C_7H_{16}$  chiziqli tuzilishga ega bo'lgan, dipol momenti nol D ga teng qutbsiz molekuladir) har qanday turdagi neftning asosiy parafinlaridan biri hisoblanadi [10]. Shuning uchun n-geptan molekulasi olingan adsorbentni adsorbsiyalash xossalari o'rganish ham amaliy ham nazariy muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

1-rasmda yarim logarifmik koordinatalar ko'rinishida gibril diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsion materialni n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi keltirilgan. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialda n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi past bosimlarda (grafikda  $\ln(P/P_0) \approx -11,78$  gacha) chiziqli holatida ko'tarilib, undan so'ng adsorbsiyalanish izotermasi botiq ko'rinishga ega bo'ldi. Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialiga n-geptan bug'ini adsorbsiyalanishining to'yinishi 0,89 mmol/g teng bo'ldi.

2-rasmda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsion materialida n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini MHTN bo'yicha izotermalari keltirilgan.

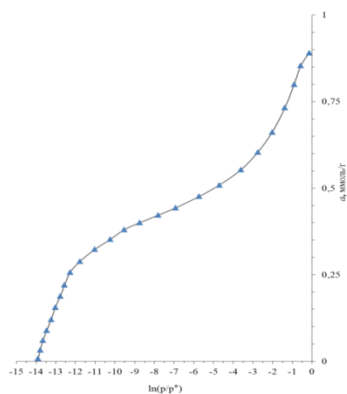
Olingan izoterma mikroq'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasi tenglamasi bilan tahlil qilindi. 2-rasmdan ko'rinib turibdiki, MHTN bo'yicha hisob-kitob qilib olingan ma'lumotlar eksperiment ma'lumotlariga mos keladi.

Bunda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'ini adsorbsiya izotermasi MHTN ning uch a'zoli tenglamasi bilan yaxshi ifodalandi:

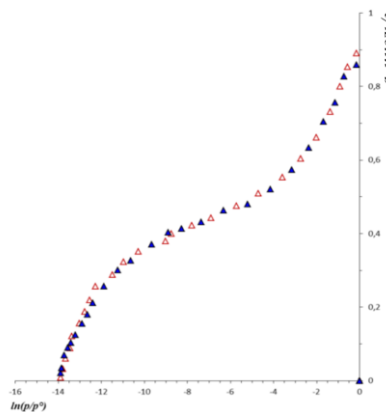
$$a = 0,358 \exp[-(A/33,07)]^6 + 0,167 \exp[-(A/21,72)]^5 + 0,403 \exp[-(A/1,70)]^3$$

Bu yerda  $a$  - adsorbsiya, mmol/g;  $A$  - adsorbsiya ishi.

Tenglama parametrlari: birinchi qism ulushi  $a_{01} = 0,358$  mmol/g, ulushi  $E_{01} = 33,07$  kJ/mol, ulushi  $n_1 = 6$ ; ikkinchi qism uchun ulushi  $a_{02} = 0,167$  mmol/g,  $E_{02} = 21,72$  kJ/mol,  $n_2 = 5$ ; uchinchi qism uchun  $a_{03} = 0,403$  mmol/g,  $E_{03} = 1,70$  kJ/mol,  $n_3 = 3$ .



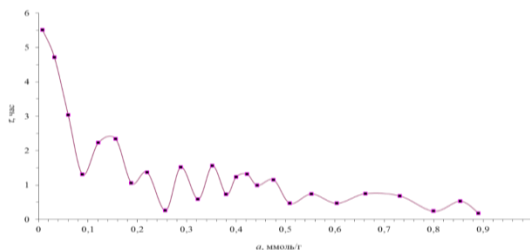
1-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiya-sini n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasi



2-rasm. 303 K da gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanish izotermasini MHTN orqali hisoblangan qiymatlari

MHTN gibril DAS-kremnezem bionanokompozitini n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanishini asosan uch tipdagi adsorbsion fazalarda kechishni ko'rsatdi. MHTN ni uch a'zoli tenglamasi shuni ko'rsatdiki 1- va 2-adsorbsion fazada gibril DAS-kremnezem bionanokompoziti tarkibida g'ovak tuzilishi o'zaro o'xshash ammo energiyasi jihatdan farq qiluvchi g'ovaklar bor ekan. Ushbu g'ovaklarda gibril DAS-kremnezem bionanokompozitini n-geptan bug'i bilan adsorbsiyalanishi birinchi adsorbsion fazada 38,6% ga yaqini, ikkinchi adsorbsion fazada esa 18% ga yaqini bo'lish bilan sodir bo'lar ekan.

Adsorbsiyalanish hodisasining muhim xarakteristikalaridan yana biri bo'lib uning kinetikasi hisoblanadi. Bunda adsorbentga adsorbsiyalangan adsorbat molekularining qancha vaqt davomida muvozanatga kelishi o'rganiladi. 3-rasmda adsorbsion muvozanat o'rnatilish vaqti ( $\tau$ ) ni gibril DAS-kremnezem bionanokompozitining n-geptan molekulasini bilan adsorbsiyalanish miqdoriga bog'liqligi ko'rsatilgan. Dastlabki n-geptan molekulari adsorbsiyasi sekinlashgan bo'lib muvozanat qaror topish vaqti 5,5 soat, adsorbat miqdori deyarli 0,09 mmol/g ga teng bo'lganda 1,3 soatgacha kamayishi kuzatildi.

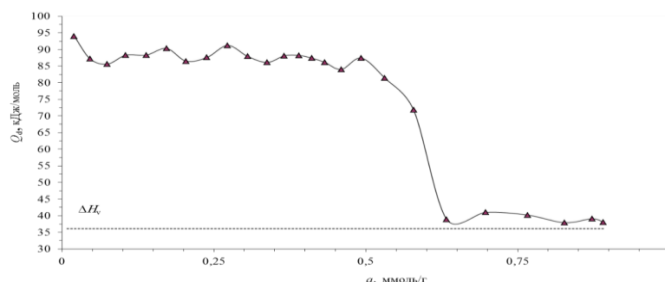


3-rasm Gibril DAS-kremnezem bionanokompozitsiyada n-geptan bug'ini adsorbsiyalanish qiymatiga bog'liq holda adsorbsion muvozanat qaror topish vaqti

So'ngra gibril DAS-kremnezem bionanokompozitining n-geptan molekulasini bilan adsorbsiyalanishining termokinetikasi muvozanat vaqti to'liqsimon o'zgarib borib, adsorbsiyalanishning yakuniy muvozanat 0,5 soatda qaror topdi.

Bizga ma'lumki fizikaviy adsorbsiya issiqlik ajralishi bilan sodir bo'ladi, lekin bu jarayonda adsorbsiya issiqligi juda kam miqdorda va sekin ajralib chiqadi. Shuning uchun adsorbsiya vaqtida ajraladigan issiqlikni aniqlashda qiyinchiliklar

mavjud. Ushbu qiyinchiliklarni yengish uchun juda yuqori sezgirlikka ega bo'lgan qurilmalardan foydalanishga to'g'ri keladi. Ushbu ishda universal yuqori vakuumli adsorbson qurilma va unga ulangan differensial mikrokalorimetr Tiana-Kalve DAK-1-1A dan foydalandik. Bu qurilma juda yuqori sezgirlikka ega bo'lib, juda sust ajralib chiqadigan adsorbtsiya issiqligini ham aniqlay oladi [11]. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitida n-geptan bug'i bilan adsorbtsiyasining differensial issiqligi 4-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki adsorbtsiyalanishning dastlabki differensial issiqligi 94 kJ/mol ga teng bo'ldi. Gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitiga n-geptan bug'ining adsorbtsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha differensial issiqligi pog'onasimon ko'rinishga ega bo'lib, adsorbtsiya issiqligi 94 dan 87 kJ/mol gacha kamaydi.



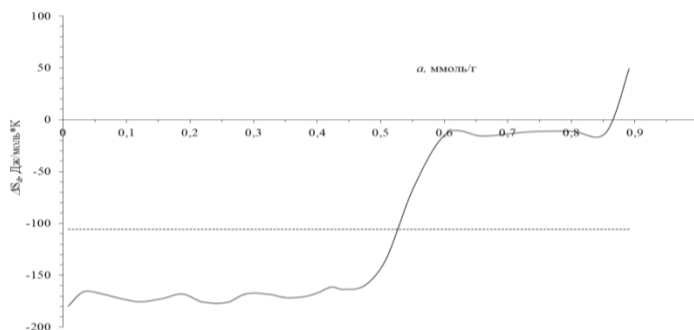
**4-rasm. 303 K da gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'i bilan adsorbtsiyalanishini differensial issiqligi. Shtrix chiziq 303 K da n-geptanning kondensatsiyalanish issiqligi.**

So'ngra n-geptanning adsorbtsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g dan 0,63 mmol/g gacha adsorbtsiyalanish issiqligi keskin ravishda 87 kJ/mol dan 38 kJ/mol gacha kamayish kuzatildi, n-geptan bug'ining adsorbtsiyalanish miqdori 0,63 mmol/g dan so'ng kondensatsiyalanish issiqligiga (36.13 kJ/mol) yaqin holatda sodir bo'lishi aniqlandi. Adsorbat n-geptan bug'ining adsorbtsiyasi butun energetik gidrofob sohasida taxminan har bir zinada 0,08 mmol/g oralig'ida o'zgarib turishi aniqlandi.

Demak gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'ining adsorbtsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha bo'lganda adsorbtsiyalanishning sof issiqligi 51 kJ/molga teng bo'ldi. Adsorbtsiyalanish issiqligi pog'onasimon ko'rinishda ekanligi hamda miqdori 0,08 mmol/g ga teng bo'lgan n-geptan bug'i bo'yicha g'ovakli qatlamlardan iborat gidrofob markazlar borligi va adsorbat 94 kJ/mol ga teng bo'lgan yuqori issiqlik bilan adsorbent-adsorbat, 0,5 mmol/g dan so'ng adsorbat-adsorbat ta'sirlashish sodir bo'lib, polimolekulyar adsorbtsiyalanish sodir bo'layotganligi aniqlandi.

Ma'lumki adsorbat molekularining adsorbtsiyalanishida adsorbentning faol markazlari bilan ta'sirlanish energiyasi orasidagi farqni aniqlash maqsadida ularning adsorbtsiya issiqligidan tashqari entropiyalari ham muhim ahamiyatga egadir. Entropiya adsorbat molekularining adsorbentdagi harakatini ifodalaydi [12].

Gibbs-Gelmols tenglamasi bo'yicha n-geptan bug'ining gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga adsorbtsiyalanishining molyar differensial entropiyasi hisoblandi.



**5-rasm. 303 K da gibrid DAS-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan bug'i bilan adsorbtsiyalanishini differensial entropiyasi. Shtrix chiziq – o'rtacha molyar integral entropiya; Suyuq n-geptanning entropiyasi nolga teng deb qabul qilingan**

5-rasmda n-geptan bug'ining DAS-kremnezem gibrid bionanokompozitsiyasiga adsorbtsiyalanishining differensial adsorbtsiya entropiyasi o'zgarishini uning adsorbtsiyalanish miqdoriga bog'liqligi ko'rsatilgan (suyuq n-geptanning entropiyasi nol deb qabul qilingan). DAS-kremnezem bionanokompozitiga adsorbtsiyalangan n-geptan bug'ining o'rtacha mol integral entropiyasi -105,6 J/mol·K ga teng. Differensial molyar entropiya egrisi n-geptan bug'i molekularining adsorbentdagi holati 0,55 mmol/g gacha mustahkam holatda joylashganligini ko'rsatdi. Adsorbtsiyalangan n-geptan bug'ining miqdori ortishi (0,55 mmol/g dan so'ng) bilan adsorbentda adsorbat molekulari harakatchan ekanligi aniqlandi.

**Xulosalar.** 1. Gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulari bilan olingan adsorbtsiyalanish izotermalari, mikro'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasining uch a'zoli matematik tenglamasi orqali yaxshi ifodalinishi ko'rsatildi;

2. Gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitlarda n-geptan molekularining adsorbtsiyalanish termokinetikasi o'rganildi va adsorbtsion muvozanat qaror topishining vaqti 5.5 soat ekanligi aniqlandi;

3. Gibrid diatsetatsellyuloza-kremnezem bionanokompozitsiyasiga n-geptan molekulari bilan adsorbtsiyalanishini differensial issiqligi pog'onasimon o'zgarishi hamda issiqlik qiymati 94 kJ/mol ekanligi aniqlangan;

4. Differensial molyar entropiyaning qiymati n-geptan molekularida adsorbtsiyalanish miqdori 0,5 mmol/g gacha adsorbat molekularining harakatchanligi sekinlashib sorbentga mustahkam joylashishi aniqlangan.

1. Sónia Sequeira, Dmitry V. Evtuguin, Inês Portugal, Ana P. Esculcas. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol–gel process // *Materials Science and Engineering: C*. -2007.-V. 27(1). -P. 172-179.
2. S. Sequeira, D.V. Evtuguin, I. Portugal. Cellulose-Silica Hybrid Materials Obtained by Heteropolyacid Catalyzed Sol-Gel Synthesis // *Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass*. -2007. -V. 954.(8). -P. 121-136.
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). -P. 4047-4055.
4. 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.
5. 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.
6. Yury Shchipunov, Irina Postnova. Cellulose Mineralization as a Route for Novel Functional Materials // *Advanced functional Materials*. -2018. -V. 28(27). -P. 176-203.
7. Clement Sanchez, Beatriz Julia'n, Philippe Belleville and Michael Popall. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites // *J. Mater. Chem*. -2005. -V. 15. -P. 3559–3592.
8. А.И. Суворова, А.Л. Суворов, М.В. Иваненко, Е.И. Шишкин. Нанокompозитные мембранные пленки на основе эфиров целлюлозы и тетраэтоксисилана // *Нанотехнологии в России*. -2009. -Т.4. -№1–2. -С. 102-108.
9. A. Yarkulov, B. Umarov, F. Rakhmatkariyeva, 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
10. Яркулов А.Ю., Сагдуллаев Б.У., Акбаров Х.И. Термодинамика адсорбции молекулы н-гептана гибридным бионанокompозитом диацетатцеллюлоза-кремнезем//*Universum: химия и биология:электрон. научн. журн*. 2024. 1(115). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16610>
11. 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
12. А.Ю. Яркулов. Термодинамические свойства гибридных диацетат целлюлозы кремнеземных нанокompозиций. СамГУ илиий ахборотнома. Самарканд 2020. 3-сон (121) – С. 50-54.