

UOT 543.73

**SİNK OKSID VƏ QARIŞIQ OKSID (ZnO VƏ $Zn_6Al_2O_9$) / PVS
NANOKOMPOZİTİİNİN Pb^{2+} İONLARININ SORBSİYASINA TƏTBİQİ**

**O.O.BALAYEVA, A.Ə.ƏZİZOV, M.B.MURADOV, R.M.ALOSMANOV,
G.Q.MÜRSƏLOVA, K.S.RƏHİMLİ**

Bakı Dövlət Universiteti

ofeliya1989@inbox.ru

Sink-alüminium qarışiq oksid / polivinil spirti ($ZnAl$ - qarışiq oksid / PVS) nanokompoziti birgə çökdürmə ilə formallaşma metodu tətbiq etməklə sintez edilmişdir. Alınmış nanokompozitin kristal quruluşu, optiki xassələri və morfolojiyası müvafiq olaraq Rentgen Difraktometri (RD), Ultrabənövşəyi-görünən spektroskopiya. XRD analiz nəticələrinə görə nano-hissəciklərin orta ölçüsü 7-10nm olmuşdur. Sorbsiya parametrlərindən asılı olaraq Pb^{2+} ionlarının $ZnAl$ - qarışiq oksid / PVS nanokompoziti ilə sulu məhluldan sorbsiyası öyrənilmişdir. Tədqiqatın nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, nanokompozitin Pb^{2+} ionlarına görə maksimal udma effektivliyi 97% olmuşdur.

Açar sözləri: $ZnAl$ - qarışiq oksid, polivinil spirti, Pb^{2+} ionları, sorbsiya, nanokompozit, quruluş xassələri.

Laylı ikili hidroksidlər (LİH) hidrotalsit ailəsinə aid olub anion gillər kimi də tanınır. Heksagonal quruluşlu altı əks yüksək OH hidroksil qrupları ilə ikivalentli M^{2+} və üçivalentli M^{3+} metal kationlarının kombinasiyasından ibarət brusit şəkilli təbəqəli quruluş nümayiş etdirirlər [1]. LİH-lar çox əhəmiyyətli laylı qeyri-uzvi materiallar olduğundan katalizdə, optikada, tibbdə və (s) sahələrdə geniş tətbiq olunur [2], [3] LİH və polimer materiallar əsasında hazırlanmış çoxlu sayıda nanokompozitlər üstün xüsusiyyətlərə malikdir. Məlum olduğunu kimi polimer matrisdə nanoldurucuların bərabər paylanması onun xassələrinin yaxşılaşdırılmasına əhəmiyyətli təsir göstərir [4] Lakin güclü laylararası elektrostatik qarşılıqlı təsirə malik olduğuna görə LİH-lar qalınlığı 10 nm olan laylı quruluş əmələ gətirir. Nəhəng polimer zəncirlərin və ya zəncir fragmentlarının saf LİH təbəqələrinə daxil olması mümkün deyil. Bu fikrə əsaslanaraq PVS-in suda pH məhlulunda dağılmış LİH təbəqələrindən ibarət nanokompozitləri birbaşa metodla birgə çökdürməklə sintez edilmişdir [5]. Zərərli metallar həm təbii, həm də təmizlənmiş suyun ən əsas çirkəndiricilərindən biridir. Ən zərərli olanlar civə (Hg), cadmium (Cd), xrom (Cr), qurğuşun (Pb), [6] arsen (Ar), mis (Cu), sink (Zn), nikel (Ni), kobalt (Co) və qalay (Sn) insan və digər orqanizmlərə çox pis təsir edir [7]. Həzmimsizlik, kilo itkisi, böyrəklərin

zədələnməsi kimi mənfi təsirlərə malikdir [8]. Bununla da ağır metal ionlarının su və çirkab sularından təmizlənməsi mühüm məsələdir. Ağır metal ionları ilə çirklənmiş sulardan bu ionların təmizlənməsi kimyəvi çökdürmə, ion mübadiləsi [9], filtrasiyalı membran [10], biosorbsiya [11] və adsorbsiya metodları ilə həyata keçirilir. Bu metodlar içərisində ucuz olması və sadəliyinə görə adsorbsiya ən yaxşı metoddur. Lakin bu metoddakı əsas problem effektiv adsorbent seçməkdir. Polimer nanokompozit adsorbentlər kimyəvi funksionallığına görə adsorbsiya prosesi üçün tənzimlənən səth sahəsinə görə, ölçü sabitliyinə, asan işlənməsinə və bərpa olunmasına görə ən effektiv sorbentlərdir [12], [13].

ZnO nanostrukturları ağır metal ionlarını sudan çıxarmaq [14], sintez qazını desulfolaşdırmaq [15], fenol, dixlorometan, trixlorometan, karbon tetraxlorid və s. kimi üzvi çirkləndiricilərin adsorbsiyası [16] üçün ən çox öyrənilən metal oksid sorbentdir.

Təcrübə hissə

Yerinə yetirilən təcrübə işdə ZnAl-qarışq oksid/PVS nanokompoziti birgə çökdürməklə formalaşdırma metodu ilə sintez edilmişdir. Əvvəlcə $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ və $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ duzlarının suda 0.375M və 0.125M qatılıqlı məhlulları hazırlanmışdır. Alınmış məhlullar qarışdırılaraq 40ml 10%li PVA məhluluna əlavə edilmişdir. Qarışq məhlula 5M NaOH əlavə edildikdən sonra 90°C-də 10 saat saxlanılmışdır. Ağ rəngli kompozit çöküntü alındıqdan sonra nümunə distillə suyu ilə normal pH alınana kimi yuyulmuş və havada qurudulmuşdur. Alınmış nanokompozitin quruluş xassələri Bruker D2 Phaser Rentgen Difraktometrində (RD) CuK α şüalanmasında ($\lambda=0.154\text{nm}$), $2\theta=1-80^\circ$ bucaq intervalında tədqiq edilmişdir. Alınmış nümunələrin optiki xassələri ultrabə-növşəyi-görünən (UB-Gör) spektroskopiya ilə Spekcord 250 markalı UB spektrometrindən istifadə etməklə tədqiq edilmiş, udulmaya görə qadağan olunmuş zonanın eni hesablanmışdır. Pb^{2+} ionlarının məhlulda qatılığı ICP-OES atom emission spektrometrində öyrənilmişdir. Alınmış nəticələrə əsasən sorbsiya faizi (R%) (1), sorbsiya tutumu (ST) (2) və məhlulda ionların paylanması əmsalı (3) öyrənilmişdir.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

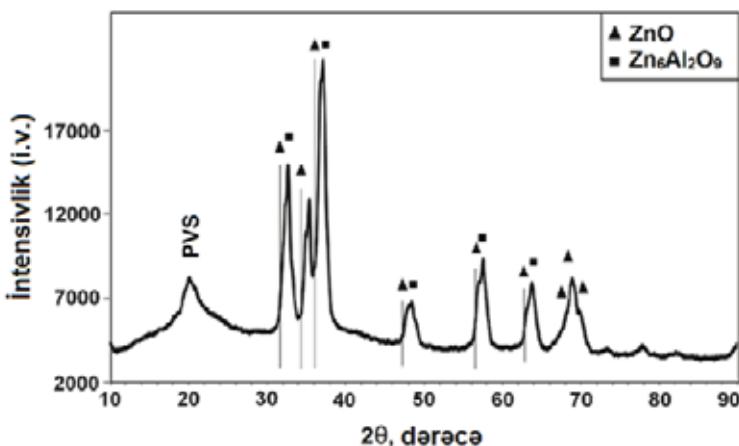
$$ST = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{g} \quad (2)$$

$$P\Theta = \frac{V \cdot (C_0 - C_t) / C_t}{g} \quad (3)$$

Burada, C_0 -və müvafiq olaraq cihazın göstərdiyi və durulışırmaya nəzərə alınmış məhlulların başlangıç və tarazlıq qatılığı, V - duz məhlulunun həcmi, g -sorbentin kütłəsidi.

Nəticələr və onların müzakirəsi

ZnAl-qarışq oksid/PVS nanokompozitinin RD ilə quruluş xassələri şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şək. 1. ZnAl-qarışq oksid/PVS nanokompozitinin RD ilə tədqiqi

Şəkil 1-dən göründüyü kimi 20-nin 20° qiymətində müşahidə olunan enli pik PVS-ə uyğun gəlir. Difraktoqramda sink oksidə (ZnO) və sink-alüminium qarışq oksidinə (Zn₆Al₂O₉) aid piklər müşahidə olunmuşdur. ZnO-ə aid piklər (100); (002); (101); (102); (110); (103); (200); (112) və (201) difraksiya müstəvilərində 2θ = 31.9°; 34.57°; 36.4°; 47.7°; 56.76°; 62.99°; 66.45°; 68.05°; 69.19° difraksiya bucaqlarına uyğun gəlir (JCPDS No.89-7102). Zn₆Al₂O₉ qarışq oksidinə aid piklər isə 2θ= 32.73°; 36.96(2)°; 37.26°; 48.27°; 57.51°; 63.77°; 68.79°; 70.08° və 78.0° difraksiya bucaqlarına uyğun gəlir (JCPDS No.51-0037). ZnO və Zn₆Al₂O₉ nanokristallarının orta ölçüsü RD-dən alınan nəticələrə əsasən Debay Scherrer düsturu (4) ilə hesablanmış, uyğun olaraq 10.5 nm və 7.3 nm olmuşdur.

$$D = \frac{\alpha\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

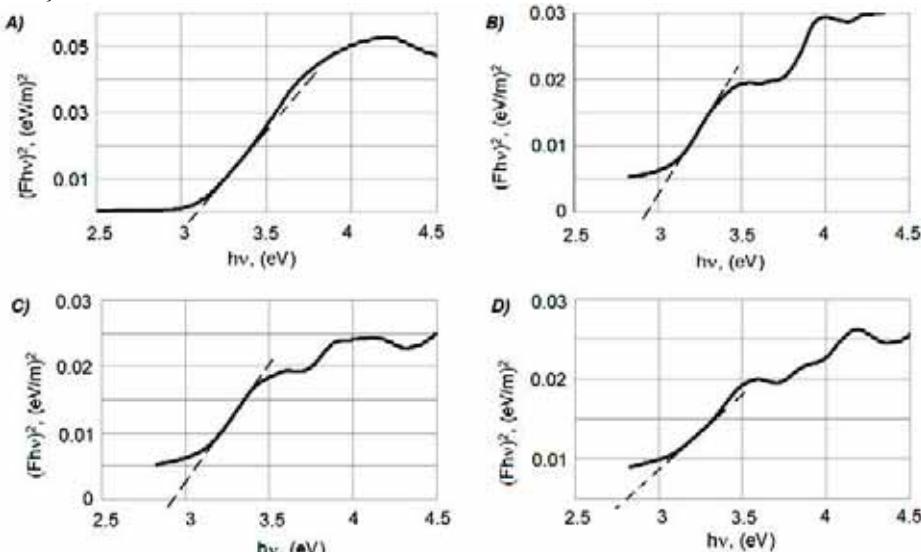
Burada, D - hissəciklərin orta diametri, α - Scherrer sabit, λ - X-şüalarının dalğa uzunluğu (1.5418 Å), β - yarım dalğa enidir (FWHM) və θ- Bragg bucağıdır.

Pb²⁺ ionlarının ZnAl-qarışq oksid/PVS ilə sorbsiyası mühitin pH-ından, ilkin məhlulların qatılığından, sorbentin miqdərindən, sorbsiyanın temperaturundan və zamanından asılı olaraq öyrənilmiş, adsorbsiya izotermələri qurulmuş, sorbsiyanın kinetikası və termodinamikası araşdırılmışdır.

Şəkil 2-də alınmış nanokompozitin Pb²⁺ ionlarını müxtəlif pH-larda sorbsiyasının nanokompozitinin qadağan olunmuş zonanın eninə təsiri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, məhlulun pH-ı artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni nümunədə azalmışdır. Bu onunla izah olunur ki, məhlulun pH-ı artdıqca qurğuşun nümunənin tərkibinə daxil olub PbOH⁺, Pb₄(OH)₄⁴⁺, Pb₃(OH)₄²⁺, [Pb (NH₃)₂⁺],

$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ kimi komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Optiki xassələrin bu cür dəyişməsini Pb^{2+} ionlarının ion radiusu və qurğuşunun koordinasiya dərəcəsi ilə də izah etmək olar.

ICP-OES atom emission spektrometrindən alınan nəticələrə görə sorbsiyanın optimal pH-1 5 təyin edilmişdir. pH-1n 5 qiymətində sorbsiya dərəcəsi 93% olmuşdur.



Şək. 2. ZnAl qarışq oksid/PVS-in və Pb (II) ionlarının müxtəlif pH-larda sorbsiyasından sonra qadağan olunmuş zona enerjilərinin təyini.

A) ZnAl qarışq oksid/PVS; B) pH=2; C) pH=5; D) pH=9

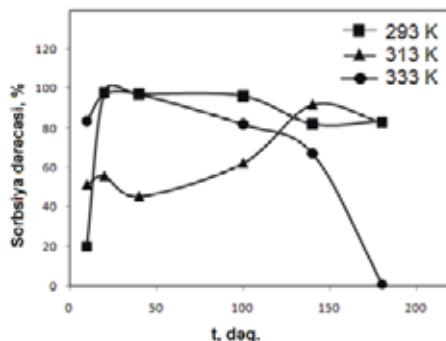
Müəyyən olunmuşdur ki, sorbentin miqdarı artıqca sorbsiya dərəcəsi də artmışdır. Nanokompozit sorbentin sorbsiya üçün optimal miqdarı 10 ml məhlulda 0.05q təyin edilmişdir. Pb^{2+} ionlarının məhlulda ilkin qatılığı da sorbsiya kəskin təsir etmişdir. Adsorbsiya izotermləri qurulmaqla Ləngmür, Friendlich və Dubinin-Raduşkeviç (D-R) modellərinə görə sorbsiyanın mexanizmi araşdırılmış, nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəl 1-dən göründüyü kimi sorbsiyanın mexanizmi Friendlich modelinə daha çox uyğun gəlir. Bu modelə əsasən sorbentin səthi heterogendir, onun səthində olan aktiv mərkəzlər müxtəlif enerjiyə malikdir və sorbsiya olunmuş hissəciklər də aktiv mərkəz rolunu oynaya bilər.

Cədvəl 1

ZnAl qarışq oksid / PVS nanokompozitində Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası üçün izoterm parametrlərinin təyini. T=298K

İzoterm modelləri							
Ləngmür			Friendlich		D-R		
q_{max} , mq/q	K_L , L/mg	R^2	K_F	R^2	β	E, kJ/mol	R^2
1000	$6.13 \cdot 10^{-3}$	0.909	5.635	0.964	0.538	0.964	0.720

Sorbsiya prosesinə temperaturun və zamanın təsirini araşdırıldıqda məlum olmuşdur ki, ilk 20 dəqiqədə və 293K temperaturda sorbsiya dərəcəsi maksimum olmuşdur ($R \approx 97\%$). Lakin stabil hala 180 dəqiqədə çatmışdır. Temperatur 333K-ə qədər artırıldıqda isə sorbsiya ani olaraq ilk dəqiqələrdə maksimuma çatmış, sonra adsorbsiya \rightleftharpoons desorbsiya proseslərinin intensivliyi artdıqından sistemdə qeyri tarazlıq halı yaranmışdır. Bu da nanokompozitin tərkibindəki polimerin temperaturun təsindən genişlənməsi və ionların bir qisminin (fiziki adsorbsiya ilə sorbsiya olunmuş) məhlula qayıtmazı ilə izah oluna bilər. Nəticələrdən göründüyü kimi Pb^{2+} ionlarının ZnAl qarışq oksid/PVS nanokompozitində sorbsiyanın otaq temperaturunda aparılması daha əlverişlidir.



Şək.3. ZnAl qarışq oksid / PVS nanokompozitində Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasına temperaturun və sorbsiya müddətinin təsiri.

Sorbsiyanın kinetikasının müəyyənləşdirilməsi üçün alınan təcrubi nəticələr psevdo birinci dərəcə və psevdo ikinci dərəcə kinetik modellərilə işlənilmişdir. Psevdo birinci və psevdo ikinci dərəcə kinetik model uyğun olaraq (5) və (6) düsturları ilə verilmişdir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Burada, q_t -t zaman müddətində sorbentin sorbsiya tutumu (mg/g), q_e -sorbentin tarazlıqda sorbsiya tutumu (mg/g), t -sorbsiya müddəti, k_1 və k_2 - uyğun olaraq psevdo birinci və psevdo ikinci dərəcə kinetik modellərin sürət sabitləridir.

Cədvəl 2

ZnAl qarışq oksid / PVS nanokompozitində Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası üçün psevdo birinci və psevdo ikinci dərəcə kinetik modellərdən istifadə etməklə kinetik parametrlərin hesablanmış qiymətləri

T, K	$q_e, exp.$	Psevdo birinci dərəcə			Psevdo ikinci dərəcə		
		k_1	$q_e, calc.$	R^2	k_2	$q_e, calc.$	R^2
298	245.33	0.049	19.3	0.884	0.00048	250	0.993
313	1599	0.008	911.3	0.859	0.000031	1562	0.950
333	161.23	0.024	1.63	0.919	0.0012	111.11	0.981

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi psevdo ikinci dərəcə kinetik model üçün q_e -nin hesablanmış qiyməti təcrübi qiymətinə daha yaxındır və korrelyasiya əmsali (R^2) yüksəkdir. Göstərilən prosesdə psevdo ikinci dərəcə kinetik model sorbsiyanın mexanizmini izah etmək üçün daha uyğun kinetik model olmuşdur.

Sərbəst Gibbs enerjisinin dəyişməsi (ΔG°), entalpeya (ΔH°) və entrapoya (ΔS°) adsorbsiya prosesinin öz-özünə getməsini izah etmək üçün ən vacib termodynamik parametrlərdir. Adsorbsiyanın sərbəst Gibbs enerjisi (7) düsturu ilə təyin olunmuşdur.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

298K və 313 K temperaturlarda ΔG° qiymətləri uyğun olaraq -6,737 kC/mol və -3,405 kC/mol olmuşdur. Sərbəst Gibbs enerjisinin mənfi qiymət alması prosesin öz-özünə getməsini ifadə edir. Lakin 333K temperaturunda ΔG° qiyməti 1,038 kJ/mol olmuşdur. Gibbs enerjisinin müsbət qiymət alması adsorbsiyanın reaktivləri məhsula çevirməsi üçün enerji tələb etdiyini göstərir. Həqiqətən də bu temperaturda desorbsiya prosesi baş vermişdir. Əvvəlki işlərdə də sorbsiyanın 323K-dən yuxarı temperaturunda Gibbs enerjisinin müsbət qiymət alması göstərilmişdir [17]. Entrapeyanın (ΔS°) qiyməti və işarəsi adsorbsiya reaksiyasının mexanizminin assosiativ və ya dissosiativ formada olmasına göstərir [18]. Bizim təcrübədə ΔS° -in qiyməti mənfi olmuşdur, bu da prosesin assosiativ mexanizmlə getdiyini göstərir. Entalpeyanın (ΔH) qiymətinin 72,938 kJ/mol olması fiziki sorbsiyanın getdiyini göstərir.

Həmçinin sorbentin regenerasiyası da işlənmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sorbsiyanın 9-cu dövründə sorbsiya dərəcəsi 63,177% olmuşdur. Bu nəticəni adsorbsiya mərkəzlərinin qismən doyması ilə əlaqələndirmək olar.

Təqdim olunan tədqiqat işi Bakı Dövlət Universitetində kimya fakültəsində, YMB kimyası kafedrasında Universitetdaxili 50+50 Qrant layihəsinin dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Mészáros S., Halász J., Kónya Z., Sipos P., Pálinkó I. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics // Applied Clay Science, 2013, №80, s. 245–248.
2. Qiu L.Z., Chen W., Qu B.J. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation // Polymer Degradation and Stability, 2005, №87, s.433-440.
3. Becker C.M., Gabbardo A.D., Wypych F., Amic S.C. Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg-Al LDH composites // Composites Part A, 2011, №42, s.196-202.
4. Cai D.Y., Mo S. Recent advance in functionalized graphene polymer nanocomposites // Journal of Materials Chemistry, 2010, №20, s. 7906-7915.
5. Liu J, Richard K.K., Yuen, Yuan H. Tunable Properties of Exfoliated Polyvinylalcohol Nanocomposites by In Situ Coprecipitation of Layered Double Hydroxides // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2017, №241, s. 012001-4.
6. Liu G., Chai X., Shao Y., Hu L., Xie Q., Wu H. Toxicity of copper, lead, and cadmium on the motility of two marine microalgae Isochrysisgalbana and Tetraselmis chlorella // J. Environ.

- Sci. 2011, №23, s. 330–335.
7. Kolluru V., Pal D., John A., Ankem M.K. Induction of Plac8 promotes pro-survival function of autophagy in cadmium-induced prostate carcinogenesis // Cancer Lett. 2017, №408, s. 121–129.
 8. Hu X., Fernandes J., Jones D.P., Go Y.M. Cadmium stimulates myofibroblast differentiation and mouse lung fibrosis // Toxicology 2017, №383, s. 50–56.
 9. Xia Z., Baird L., Zimmerman N., Yeager M. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxide hydroxide nanowhiskers // Appl. Surf. Sci., 2017, № 416, s. 565–573.
 10. Nemati M., Hosseini S.M., Shabanian M. Novel electrodialysiscation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions // J. Haz. Mat. 2017, №337, s. 90–104.
 11. Guo J., Kang Y., Feng Y. Bioassessment of heavy metal toxicity and enhancement of heavy metal removal by sulfate-reducing bacteria in the presence of zero valent iron // J. Environ. Manag. 2017, №203, s. 278–285.
 12. Fang L., Li L., Qu Z., Xu H., Xu J., Yan N. Bioassessment of heavy metal toxicity and enhancement of heavy metal removal by sulfate-reducing bacteria in the presence of zero valent iron // J. Haz. Mat., 2018, №342, s. 617–624.
 13. Dinari M., Ahmadizadegan H. Synthesis, structural characterization and properties of novel functional poly(ether imide)/titaniananocomposite thin films // J. Polym. Sci. 2014, № 55, s. 6252–6260.
 14. Venkatesham V., Madhu G.M. Satyanarayana S.V., Preetham H.S., Adsorption of lead on gel combustion derived nano ZnO // Chemical, Civil and Mechanical Engineering Tracks of 3rd Nirma University International Conference on Engineering, 2013, №51, s. 308–313.
 15. Oh W.D., Lei J.X., Veksha A., Giannis A., Lisak G., Chang V.W.C., Lim T.T. Influence of surface morphology on the performance of nanostructured ZnO-loaded ceramic honeycomb for syngas desulfurization // Fuel, 2018, №211, s. 591–599.
 16. Elkady M. F., Hassan H.S., Amer W.A., Salama E., Algarni H., Shaaban E.R. Novel Magnetic Zinc Oxide Nanotubes for Phenol Adsorption// Mechanism Modeling. Materials, 2017, №12, 10
 17. Aydin Y.A., Aksoy N.D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics // Chemical Engineering Journal, 2009, №151, s. 188–194.
 18. Saha P., Chowdhury Sh. Insight Into Adsorption Thermodynamics Thermodynamics Prof Mizutani Tadashi (Ed.)// ISBN: 978-953-307-544-0 InTech Available from: 2011 <http://www.intechopen.com/books/thermodynamics/insight-into-adsorption-thermodynamics>

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА СМЕШАННОГО ОКСИДА ZnAl / ПВС ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ Pb²⁺

**О.О.БАЛАЕВА, А.А.АЗИЗОВ, М.Б.МУРАДОВ, Р.М.АЛОСМАНОВ,
Г.К.МУРСАЛОВА, К.С.РАГИМЛИ**

РЕЗЮМЕ

Нанокомпозит цинк-алюминий смешанный оксид / поливиниловый спирт (ZnAl – смешанный оксид / ПВС) синтезировали методом соформирования - соосаждения. Кристаллическую структуру и оптические свойства полученного нанокомпозита исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и ультрафиолетовой видимой спектроскопии (UV-Vis) соответственно. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, средний размер наночастиц составлял 7-10 нм. В зависимости от параметров сорбции, исследована сорбция ионов Pb²⁺ из водного раствора нанокомпозитом ZnAl - смешанный

оксид / ПВС. На основании результатов исследования установлено, что максимальная эффективность поглощения нанокомпозита для ионов Pb^{2+} составляет 97%.

Ключевые слова: ZnAl - смешанный оксид, поливиниловый спирт, ионы Pb^{2+} , сорбция, нанокомпозит, структурные свойства.

THE APPLICATION OF ZnAl - MIXED OXIDE / PVA NANOCOMPOSITE TO THE SORPTION OF Pb^{2+} IONS

O.O.BALAYEVA, A.A.AZIZOV, M.B.MURADOV, R.M.ALOSMANOV,
G.Q.MURSALOVA, K.S.RAHIMLI

SUMMARY

Zinc-aluminum mixed oxide / polyvinyl alcohol (ZnAl - mixed oxide / PVA) nanocomposite was synthesized by the method of formation by co-precipitation. The crystal structure and optical properties of the obtained nanocomposite were investigated by X-ray diffractometry (XRD) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), respectively. According to the results of XRD analysis, the average size of nanoparticles was 7-10 nm. Depending on the sorption parameters, sorption of Pb^{2+} ions from aqueous solution with ZnAl - mixed oxide / PVA nanocomposite was studied. Based on the results of the study, it was determined that the maximum absorption efficiency of the nanocomposite for Pb^{2+} ions was 97%.

Keywords: ZnAl - mixed oxide, polyvinyl alcohol, Pb^{2+} ions, sorption, nanocomposite, structural properties.