

Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері

¹Құрманғажы Г.*,¹Тәжібаева С.М.,
¹Мұсабеков Қ.Б.,²Жақыпбаев Б.Е.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Элмор әдісімен магнетит және магнетит-опока композиті бөлшектері синтезделді. Магнетит бөлшектерінің опока құрылымына енуі ИҚ-спектроскопия және рентгенфазалық талдау әдістерімен негізделді. Композиттің ИҚ-спектрінде тербеліс жиілігінің 1402 см⁻¹ мәнінде магнетиттің Fe-O байланысына сәйкес шыңдар табылды. Опока, магнетит және олардың композитінің дифрактограммаларын салыстыру магнетит-опока жүйесінің дифрактограммасында 2θ бұрышының 37,15; 43,37 мәндерінде Fe₃O₄ қосылысына тән шыңдар пайда болатындығын көрсетті. Сонымен қатар 2θ бұрышының 21,48 и 26,56 мәндерінде силикаттарды сипаттайтын шыңдардың бәсеңдеуі байқалды. Метилен көгінің опока, магнетит және магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясы зерттелді. Адсорбция нәтижелері Лэнгмюр және Фрейндлих бойынша өңделді. Бояудың опока, магнетит және магнетит-опока композитінің бетіндегі максималды адсорбциясы сәйкесінше 133,3 мг/г, 85,0 мг/г және 166,6 мг/г құрайтындығы көрсетілді. Адсорбция константасы да магнетит-опока композитінде ең жоғары мәнге иеленді. Лэнгмюр және Фрейндлих бойынша анықталған адсорбция параметрлері өзара жақсы үйлесіп, опока мен магнетит-опока композитін метилен көгінің адсорбенті ретінде қолданудың тиімдігін растайды.

Түйін сөздер: магнетит; опока; магниттік бөлшектер; магнетит-опока композиті; метилен көгі; адсорбция.

Parameters of adsorption of methylene blue on the magnetite-flask composite surface

¹Kurmangazhi G.*,¹Tazhibayeva S.M.,
¹Musabekov K.B.,²Zhakupbayev B.E.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
²M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Magnetite and magnetite-flask composites were synthesized by the Elmore method. The inclusion of magnetite particles into the structure of the flask is justified by methods of IR spectroscopy and X-ray phase analysis. On the IR spectrum of the composite the peaks characteristic of Fe-O of the magnetite were found at the oscillation frequency of 1402 cm⁻¹. Comparison of diffraction patterns of the flask, magnetite and composite showed the appearance on the diffraction pattern of the system magnetite-silica maxima at values of 2θ and the 37.15, 43.37 characteristic of Fe₃O₄. In addition, the decrease of peak intensity was found at the values of 2θ 21,48 and 26.56 assigned to the silicate groups. Adsorption of methylene blue on the surface of the flask, magnetite and their composite was studied. Adsorption results were processed according to Langmuir and Freundlich. It is shown that the maximum adsorption values of the dye on the surface of the flask, magnetite, and their composite are 133.3 mg/g, 85.0 mg/g, and 166.6 mg/g, respectively. The adsorption constant is also maximal in the case of a magnetite-flask composite. The adsorption parameters calculated according to Langmuir and Freundlich are in good agreement and indicate the preferability of using the flask and composite magnetite- flask as a methylene blue adsorbents.

Keywords: magnetite; flask; magnetic particles; magnetite-flask composite; methylene blue; adsorption.

Параметры адсорбции метиленового голубого на поверхности композита магнетит-опока

¹Құрманғажы Г.*,¹Тәжібаева С.М.,
¹Мұсабеков Қ.Б.,²Жақыпбаев Б.Е.

¹Қазақстан Республикасының ұлттық университеті им. аль-Фараби, Алматы, Қазақстан
²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Әуезова, Шымкент, Казахстан
*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Методом Элмора синтезированы частицы магнетита и композита магнетит-опока. Включение частиц магнетита в структуру опоки обосновано методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. На ИК-спектре композита обнаружены пики при частоте колебаний 1402 см⁻¹, характерные для Fe-O связи магнетита. Сравнение дифрактограмм опоки, магнетита и их композита показало появление на дифрактограмме системы магнетит-опока максимумов при значениях 2θ 37,15 и 43,37, характерных для Fe₃O₄. Кроме того, обнаружено снижение интенсивности пиков при значениях 2θ 21,48 и 26,56, отнесенных к силикатным группам. Изучена адсорбция метиленового голубого на поверхности опоки, магнетита и их композита. Результаты адсорбции обработаны по Лэнгмюру и Фрейндлиху. Показано, что значения максимальной адсорбции красителя на поверхности опоки, магнетита и композита магнетит-опока составляют 133,3 мг/г, 85,0 мг/г и 166,6 мг/г соответственно. Константа адсорбции также максимальна в случае композита магнетит-опока. Параметры адсорбции, рассчитанные по Лэнгмюру и Фрейндлиху, находятся в хорошем согласии и указывают на предпочтительность использования опоки и композита магнетит-опока в качестве адсорбента метиленового голубого.

Ключевые слова: магнетит; опока; магнитные частицы; композит магнетит-опока; метиленовый голубой; адсорбция.



Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері

¹Құрманғажы Г.*, ¹Тәжібаева С.М., ¹Мұсабеков Қ.Б., ²Жақыпбаев Б.Е.

¹Әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

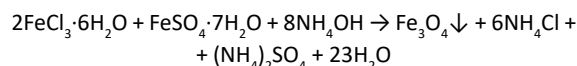
1. Кіріспе

Магнитті нанобөлшектер, соның ішінде темір оксиді, биомедициналық мақсатта кеңінен қолданылады [1-3]. Дисперстілігі мен меншікті ауданының жоғарылығы бұл заттарды теңдесі жоқ сорбенттер ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Олардың көмегімен өндірістің қалдық суларын металл иондарынан, бояулардан, беттік-активті заттардан пәрменді тазалауға болады [4-6]. Ертеректе жасалған жұмысымызда [7] метилен көгін опоканың магниттік композитімен судан бөліп алу мүмкіндігін көрсеткен едік. Бірақ ол жұмыста адсорбция механизмі қарастырылмаған және адсорбциялық параметрлер де есептелмеген. Алайда адсорбцияның пәрмендәгін реттеу үшін және сорбенттерді тиімді қолдану үшін олардың адсорбциялық қабілетімен қатар кейбір адсорбциялық параметрлерін анықтаған жөн. Адсорбциялық үрдіске тән сипаттамаларды анықтау кез-келген адсорбатқа сәйкес адсорбентті табуға және сорбциялық үдерісті реттеуге мүмкіндік береді. Осыған орай жұмыс мақсаты – метилен көгі бояуының магнетит-опока композиті бетінде адсорбциялану үрдісінің параметрлерін анықтау.

2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста Қыңырақ кенорны опокаларының қатысында Элмордың әдісі бойынша жұмсақ жағдайда $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ және $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарымен аммиак суы қатысында магнетит-опока композиті алынды. Тұнбаға түсіру үрдісі екі кезеңнен тұрады: зат концентрациясы критикалық қанығу кезінде орын алатын шапшаң түйін түзу үрдісі [8,9], одан кейін кристалдың бетіне ерітілген заттардың диффузиясы арқылы түйіндердің баяу өсуі жүреді.

Реакция теңдеуі:



Тұнбаға түсіру үрдісінің негізгі артықшылығы — нанобөлшектердің шығымы 95% -ке жетеді.

Алынған магнетит-опока композиті бетінде метилен көгінің адсорбциясы зерттелді. Адсорбция шамасы мына формула бойынша анықталды:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}$$

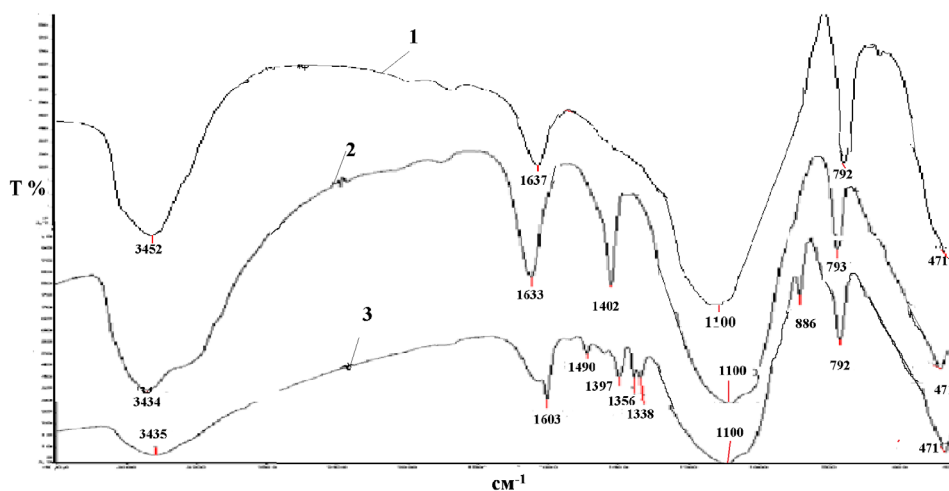
мұндағы А – адсорбция, мг/г; C_0 және С – метилен көгінің бастапқы және адсорбциядан кейінгі концентрациясы, мг/л; V – бояу ерітіндісінің көлемі, л; m – адсорбент массасы, г.

Магнетит-опока композитінің ИҚ-спектрлері Cary 660 FTIR құрылғысымен жабдықталған ИК-Фурье спектрофотометрінде түсірілді.

Рентгендік дифрактограммалар ДРОН-3М дифрактометрінде алынды.

3. Нәтижелерді талқылау

Элмордың әдісімен табиғи минерал -опока құрылымына магнетитті енгізу әрекеті жасалынды. 1-суретте опоканың және оның магниттік композитінің ИҚ-спектрлері берілген. Бастапқы минералдың ИҚ-спектроскопиялық түсірілімінен силикаттық топтардың әр-түрлі күйіне тән тербеліс жиіліктерінің шыңдарын көруге болады. 3434 cm^{-1} жұтылу және 1636 cm^{-1} аймағында судың және силикат



1-сурет – Опоканың (1), магнетит-опока композитінің (2) және метилен көгі-магнетит-опока жүйесінің (3) ИҚ-спектрлері

топтарының О-Н байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары байқалады. 1100 см^{-1} және 471 см^{-1} тербеліс жиіліктерінде Si-O-Si байланыстарының валенттік және деформациялық тербелістеріне тән шыңдар көрінеді. 792 см^{-1} – дегі тербеліс шыңдары опока құрамындағы металл оксидтеріне сәйкес болуы мүмкін.

Ал магнетит-опока композитінің ИҚ-спектрінде бұл шыңдардың пәрменділігі өзгеріп, 1402 см^{-1} жиілігінде жаңа тербеліс шыңы пайда болады, ол опока құрамына енген магнетиттің Fe-O байланысының сипаттамасы. Сонымен, ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер синтезделген магнетиттің опока құрамына кіргенін көрсетеді, яғни олардың композитінің түзілгендігін дәлелдейді. Бұл жайт опоканың силикаттық қабаттарының арасында пакетаралық кеңістіктің болуымен байланысты.

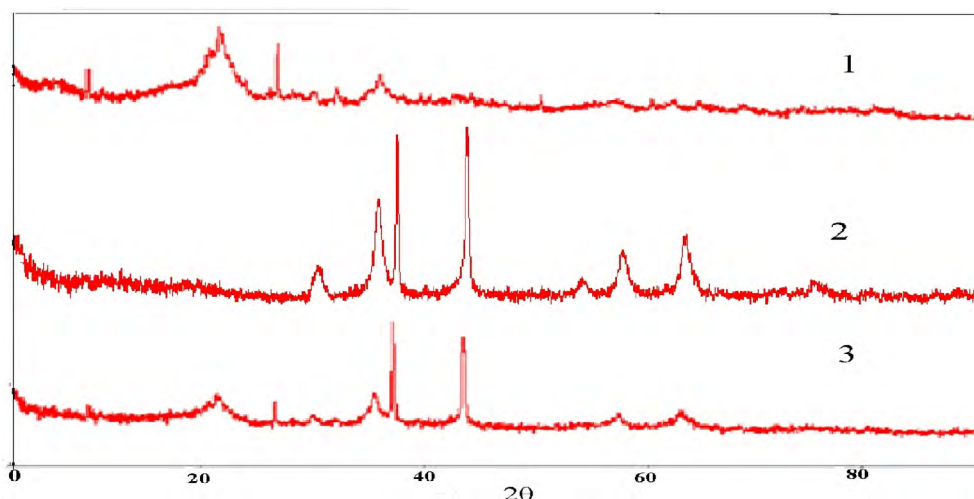
Метилен көгінің адсорбциясынан кейінгі түсірілген магнетит-опока композитінің ИҚ-спектрінде ерекше өзгерістер $1600\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ аралығында байқалады. Сонымен бірге композит бетінде адсорбцияланған судың ОН-топтарына тән 3434 см^{-1} -дегі жұтылу жолақтарының интенсивтілігі төмендейді. Композиттің ИҚ-спектрінде опокаға тән жұтылу жолақтары өзгеріске шалдыққанымен, сақталып отыр. Ал 1402 см^{-1} -дегі Fe-O байланысына тән

жұтылу жолағы көлегейленіп, оның орнына бірнеше пәрмендігі төмен жұтылу жолақтары пайда болған. 1490 см^{-1} -дегі жұтылу жолағы композит бетінде C=C байланысты аромат сақинасының пайда болғанын көрсетеді. 1397 және 1338 см^{-1} -дегі тербеліс жолақтары амин топтарына тән. Бұл өзгерістер композит бетінде катиондық бояу – метилен көгі молекулаларының адсорбциясының айғағы. Сонымен қатар спектрдің оң жағындағы өзгерістер өздеріне назар аударарлықтай. Опока мен оның магниттік композитінде табылған 792 немесе 793 см^{-1} -дегі жұтылу жолақтары бояудың адсорбциясынан кейін 886 см^{-1} және 792 см^{-1} -де екі шың беріп отыр. [10,11] авторлардың мәліметтеріне сәйкес, бұл жолақтар магнетит құрамындағы гетитті ($\alpha\text{-FeOOH}$) сипаттауы мүмкін. Ал 471 см^{-1} -дегі Si-O байланыстарының деформациялық тербелістеріне жататын жұтылу жолағы өзгеріссіз қалады [12].

Сонымен, опока минералы құрамына магнетитті енгізіп, алынған композиттің бетінде метилен көгінің адсорбция-лануын дәлелдедік. Адсорбцияның негізгі механизмі ретінде силикат иондары бойынша өтетін ионалмасу реакциясын және оң зарядты бояу иондарының теріс зарядты минерал бетіне тартылуын қарастыруға болады.

1-кесте – Метилен көгінің опока және магнетит-опока композитіндегі адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих моделі бойынша есептелген адсорбция параметрлері

Жүйе	Ленгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	A_{∞} , мг/г	K, л/мг	R^2	K, мг/г	n	R^2
Опока	133,3	0,0782	0,922	9,549	1,57	0,996
Магнетит	85,0	0,0023	0,928	7,549	1,22	0,979
Опока-магнетит композиті	166,6	0,0860	0,912	11,221	1,67	0,934



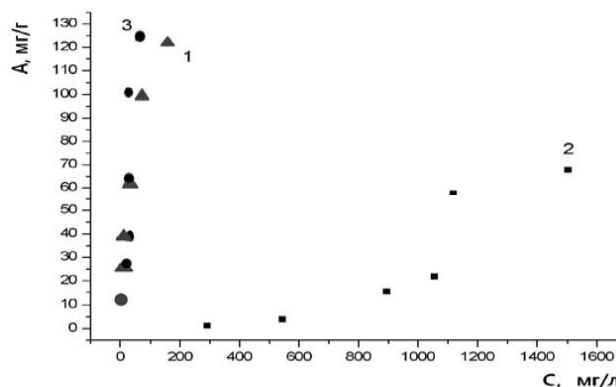
2-сурет – Опока (1), магнетит (2) және магнетит-опока композитінің (3) дифрактограммалары

Магнетит-опока композиті рентгенфазалық талдау әдісі бойынша зерттелді (2-сурет). Бастапқы опоканың рентгендік дифрактограммасында 2θ бұрышының мәндері 20,56; 21,48; 26,56 және 31,91 құрайды. Олардың ішінде аса жоғары мәндері 21,48 және 26,56; дифракция бұрышының бұл мәндері силикаттарға тән. Магнетиттің дифрактограммасында аса көрнекі шыңдар 2θ бұрышының 30,09; 35,47; 37,15 және 43,37 мәндерінде табылды. Дәл осындай шыңдар [13] жұмыста магнетиттің рентгенограммасында табылған және олар Fe_3O_4 -ке жатқызылған. Ал магнетит-опока композитінің дифрактограммасында силикаттарға тән шыңдар төмендеп, оның есесіне магнетитке сәйкес жаңа шыңдар пайда болды. Олар 2θ бұрышының 37,15; 43,37 мәндеріне тең. Бұл мәліметтер магнетиттің опока құрылымына енуі туралы ИҚ-спектроскопия әдісінің нәтижелерімен жақсы үйлесуде.

Метилен көгінің адсорбциясы бойынша жасалған эксперимент нәтижелері магнетит-опока композиті бетіндегі адсорбция мәнінің жеке магнетит бетіндегі адсорбция мәнінен шамамен екі есе жоғары болатындығын көрсетті (3-сурет). Сонымен қатар адсорбция изотермасынан опока мен магнетит-опока композитінде адсорбция мәнінің күрт жоғарылайтындығын көруге болады. Адсорбция мәліметтері магнетит-опока композитінің адсорбциялық қабілеті бастапқы минерал – опокамен шамалас болатындығын көрсетті.

Адсорбция нәтижелерін Лэнгмюр және Фрейндлих теңдеулері бойынша өңдеу адсорбция параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді [14-17]. Метилен көгінің максималды адсорбциясы магнетит бетінде 85,0 мг/г, опока бетінде 133,3 мг/г, ал магнетит-опока композитінде 166,6 мг/г құрайды. Адсорбциялық тепе-теңдіктің константаларына келетін болсақ, К мәні Лэнгмюр бойынша да, Фрейндлих бойынша да есептелінді. Екі жағдайда да адсорбция константасы магнетит-опока композитінде жоғары болып отыр. Сонымен қатар тағы бір маңызды

көрсеткіш – $1/n$. Оның мәні 0,6-0,8 аралығында жатса, таңдалған адсорбент адсорбат үшін тиімді болғаны [16]. 1-кестеден $1/n$ мәнінің осы шамаға сәйкестігін көруге болады. Сонымен, адсорбциялық параметрлердің мәндері магнетитті опока құрылымына енгізу минералдың адсорбциялық қабілетін жоғарылататындығын көрсетеді.



3-сурет – Метилен көгі бояуының опока (1), магнетит (2) және магнетит опока композиті (3) бетіндегі адсорбциясының изотермалары. $T=298K$

Қорытынды

Опоканың магниттік композиттері алынып, олардың адсорбциялық қабілеті метилен көгінің адсорбциясы бойынша бағаланды. Адсорбция мәліметтері Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделіп, адсорбция параметрлері анықталды. Максималды адсорбция мен адсорбция константасының мәндері магнетитке қарағанда бастапқы опокада және композитте едәуір жоғары болды.

Әдебиет

- 1 Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Т.38, №3. – С.35-38.
- 2 Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Булдаков М.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – Т.27, №3 – С.50-57.
- 3 Натаров В.О., Котиков Д.А., Сурвило В.Л., Паньков В.В., Перчик А.В., Попова А. В. Магнитные сорбенты на основе нанокompозитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ для выделения и очистки ДНК // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск. – 2015. – Вып.11. – С.90-95.
- 4 Liu M., Chen C., Hu J., Wu X., Wan X. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt(II) removal // The Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Vol.115. – P.25234-25240.
- 5 Лютоев А.А., Смирнов Ю.Г. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием магнитных наночастиц // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. – 2013. – №4. – С.424-435
- 6 Cho D-W., Jeon B-H., Chon C-M., Schwartz F.W. Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – №28. – P.60-68.
- 7 Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаяева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // Известия НАН РК. – 2017. – Т.4, №423. – С. 51-55.
- 8 Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Наносистемы. – 2009. – Т.1, №1-2. – С. 129-147.
- 9 Cozzoli D., Snoeck E., Garcia M.A. Colloidal synthesis and characterization of tetrapod-shaped magnetic nanocrystals // Nano letters. – 2006. – Vol.6, №9. – P.1966-1972.
- 10 Болатова Д.К., Мусабеков К.Б., Деканы И. Эффект носителя на микроструктуру и фазообразование магнитных наночастиц композитов глина-оксид железа // Перспективные материалы. – 2008. – №4. – С.3-9.
- 11 Колида Ю.Я., Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Корнев В.И. Магнитные оксиды железа как сорбенты катионов тяжелых металлов // Вестник Удмуртского университета. Серия физика и химия. – 2014. – Вып. 4. – С.52-61.
- 12 Заворин А.С., Буваков К.В., Гладков В.Е., Красильникова Л.Г. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канскоачинских углей // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, № 4. – С.123-129.
- 13 Пещерова Н. А., Горбань О. А, Носолев И. К., Глазунова В. А., Волкова Г. К. Влияние функционализации поверхности характеристики наночастиц магнетита // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т.9, № 4. – С.831-836.
- 14 Szabo T., Bakandritsos A., Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I. Magnetic iron oxide/clay composites: effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles // Nanotechnology. – 2007. – Vol.18, №28. – P.856-864.
- 15 Chen R., Zhi C., Yang H., Bando Y. Arsenic (V) adsorption on Fe_3O_4 nanoparticle-coated boron nitride nanotubes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol.359. – P.261-268.
- 16 Sun H., Cao L., Lu L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants // Nano Research. – 2011. – №6. – P.550-562.
- 17 Zhang G., Qu J., Liu H., Adrienne T. CuFe_2O_4 /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration // Chemosphere. – 2007. – №68. – P.1058-1066.

References

- 1 Belikov V, Kuregian A (2004) Pharm Chem J+ 38:35-38. (In Russian)
- 2 Galanov A, Urazova T, Savel'ev G, Buldakov M (2008) Siberian Journal of Oncology [Sibirskiy onkologicheskii zhurnal] 27:50-57. (In Russian)
- 3 Natarov V, Seal D, Survillo V, Pankov V, Perchik A, Popov V (2015) Sviridovskie reading: collection of articles of Minsk [Sviridovskie chteniya: sbornik statei Minsk] 11:90-95. (In Russian)
- 4 Liu M, Chen Ch, Hu J, Wu H, Wan X (2011) J Phys Chem 115:25234-25240. <https://doi.org/10.1021/jp208575m>
- 5 Lyutoyev A, Smirnov YuG (2013) Oil and Gas Business: Electronic Scientific Journal [Neftegazovoye delo: elektronnyy nauchnyy zhurnal] 4:424-435. (In Russian)
- 6 Cho D-W, Jeon B-H, Chon C-M, Schwartz FW (2015) J Ind Eng Chem 28:60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.023>
- 7 Kurmangazy G, Sadykov A, Zhakipbayev E, Tazhibayeva S, Musabekov K (2017) News of the NAS RK [Izvestiya NAN RK] 423:51-55. (In Russian)
- 8 Baranov D, Gubin S (2009) Nanosystems [Nanosistemy] 1:129-147. (In Russian)
- 9 Cozzoli D, Snoeck E, Garcia MA (2006) Nano Lett 9:1966-1972. <https://doi.org/10.1021/nl061112c>
- 10 Bolatova D, Musabekov K, Dekany I (2008) Perspective material [Perspektivnyye materialy] 4:3-9. (In Russian)

- 11 Kolyada Y, Antonova A, Kropacheva T, Kornev V (2014) Bulletin of Udmurt University. Series of Physics and Chemistry [Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya fizika i khimiya] 4:52-61. (In Russian)
- 12 Zavorin A, Buakov K, Gladkov V, Krasilnikova L (2006) News of the Tomsk Polytechnic University [Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo univesiteta] 309:123-129. (In Russian)
- 13 Peshеров N, Gorban O, Nosaev I, Glazunova V, Volkova G (2011) Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies [Nanosistemy, nano-materialy, nanotekhnologii] 4:831-836. (In Russian)
- 14 Szabo T, Bakandritsos A, Tzitzios V, Papp S, Korosi L, Galbacs G, Musabekov K, Bolatova D, Petridis D, Dekany I (2007) Nanotechnology 18:856-864. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285602>
- 15 Chen R, Zhi C, Yang H, Bando Y (2011) J Colloid Interf Sci 359:261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.071>
- 16 Sun H, Cao L, Lu L (2011) Nano Res 4:550-562. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0111-3>
- 17 Zhang G, Qu J, Liu H, Adrienne T (2007) Chemosphere 68:1058-1066. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.081>