

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУЛЛАЕВ НОДИРХОН ЖЎРАХОНОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ПОЛИСАХАРИДЛАР АСОСИДАГИ ИНТЕРПОЛИМЕР
КОМПЛЕКС МЕМБРАНАЛАРНИНГ СОРБЦИОН ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Наманган–2022 йил

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Абдуллаев Нодирхон Жўрахонович

Маҳаллий полисахаридлар асосидаги интерполимер
комплекс мембраналарнинг сорбцион хоссалари..... 3

Абдуллаев Нодирхон Журахонович

Сорбционные свойства мембран интерполимерных
комплексов на основе полисахаридов местного происхождения21

Abdullaev Nodirkhon Jurahonovich

Sorption properties of membranes interpolymer
complexes based on local polysaccharides..... 39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....43

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУЛЛАЕВ НОДИРХОН ЖЎРАХОНОВИЧ

**МАҲАЛЛИЙ ПОЛИСАХАРИДЛАР АСОСИДАГИ ИНТЕРПОЛИМЕР
КОМПЛЕКС МЕМБРАНАЛАРНИНГ СОРБЦИОН ХОССАЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Наманган–2022 йил

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.4.PhD/К191 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Наманган давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси www.ionx.uz ва «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Қодирхонов Муродхон Рашидхонович кимё фанлари номзоди, доцент
Расмий оппонентлар:	Боймирзаев Азамат Солиевич кимё фанлари доктори, доцент
	Бахронов Хаётбек Нурувич кимё фанлари номзоди, доцент
Етакчи ташкилот:	Ўзбекистон миллий университети

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 рақамли илмий кенгашнинг 2022 йил «17» март соат 14⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (452 -рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71.

Диссертация автореферати 2022 йил «5» март куни тарқатилди.
(2022 йил «5» мартдаги №3 рақамли реестр баённомаси)

О.К.Эргашев
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д. проф

Д.Ш.Шерқўзиёв
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, т.ф.н., проф.

И.Д.Эшметов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертация аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё амалиётда минерал хомашё ресурсларидан фойдаланишга инвестицияларни жалб этиш ҳамда табиий қазилма бойликлардан оқилона ва самарали фойдаланишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бугунги кунда техника ва тиббиётда қўлланилаётган синтетик ва сунъий материалларни табиий муқобилини аниқлашнинг илмий асосларини яратиш юқорида келтирилган масалани ҳал этишдаги устувор йўналишдир. Шу боис, синтетик сорбентлар ўрнига эксплуатацион хоссалари самарали бўлган табиий полисахаридлар асосидаги сорбентларни яратиш бўйича илмий тадқиқотлар бажариш муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда ишлаб чиқарилаётган табиий биополимерлар асосидаги сорбентлар хитозан ва целлюлоза каби полисахаридлар асосида олинади. Хитозан таркибидаги азот ва кислород сингари гетероатомлар ҳисобига сорбция самарадорлигини оширишда, сирт юзани ўзгартириш учун қўлланилиб келинмоқда. Шу билан бир қаторда, ушбу полисахариднинг сорбцион хусусиятларини янада ошириш мақсадида бошқа турдаги полисахаридлар билан интерполимер комплекслар олишга, ҳосил қилинган ИПК лар асосида гранула, тола ва плёнка-мембраналар кўринишидаги сорбентларни яратиш, ушбу сорбентларни амалиётда қўллаш бўйича илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Республикамизда маҳаллий полисахаридлар асосида сорбентлар олиш, уларни оқава ва ичимлик сувларини тозалашда қўллаш борасидаги илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ масаласи белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хомашёлар асосида сорбентлар олиш, яратиладиган айрим адсорбентларнинг тузилиши, фаол марказларининг табиати, кучи ва сонини ўрганиш муҳим масаладир.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрельдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлар, ҳамда 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-4947 «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналишлари бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги фармони

хуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ ҳолда бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Полисахаридлар асосидаги сорбентларни ўрганишда, асосан, полисахаридларнинг структуравий тузилиши ва қўллаш соҳалари тўғрисидаги маълумотларга кўп тўхталиб ўтилган. Лекин, ушбу полисахаридларнинг ароматик бирикмалар ва металллар билан сорбция хусусиятларини эритма рН ига боғлиқлиги, шунингдек, макромолекулаларнинг сорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари тўғрисидаги маълумотлар оз учрайди. Айни вақтда, мазкур соҳада дунёнинг бир нечта илмий марказларида тадқиқотлар амалга оширилмоқда, хусусан: X.Sun, C. Wang, P.Д. Андреевна, Э.П. Агеев, Y. Li, W. Wang, P. X. Мударисова, K. Inoue, Lang Ding, M. Farhadiana, D. Ducheza, C.Vachelarda, C. Larroche, M. Manzoor, K. Chaudhuri, R. Ikram, S.Kannamba, B. Guibal, E. Ershov, G. Bergeret лар томонидан хитозан полисахаридининг сорбцияланиш механизмини, оғир металл ионлари билан сорбцияланишининг физикавий ва кимёвий хоссаларини бир қатор усулларда ўрганилган.

Республикамизда академик С.Ш.Рашидова раҳбарлигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Н. Вохидова, А.Саримсоқов ва бошқалар томонидан хитозанни маҳаллий хомашёлардан олиш, уларнинг молекуляр массавий тавсифи, тузилиш структураси, модификацияланиши ва халқ хўжалигини турли соҳалари эҳтиёжларига йўналтириш бўйича тадқиқот ишларини олиб борилмоқда. К.ф.д., проф. Х.И. Акбаров илмий мактаби вакиллари томонидан, хитозан асосида олинган композицион материалларнинг сорбцион хусусиятларини юқори вакуумли адсорбцион-калориметрик қурилма ёрдамида ўрганилган.

Шу билан бирга, тут ипак қурти ғумбаги “*Bombyx mori*” дан ажратиб олинган хитозан ва Na-КМЦ асосида ҳосил қилинган интерполимер комплексларнинг мембранавий хоссаларини таҳлил қилиш ва кутбли, кутбсиз молекулалар, металл ионлари билан сорбцион жараёнларининг механизмлари ва термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганиш бўйича муаммолар мавжуд.

Диссертация тадқиқоти бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режаси билан боғлиқлиги.

Диссертация иши Наманган давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлар режасига мувофиқ №Ф-7-19 “Маҳаллий хом-ашё манбаларидаги полисахаридлар поликомплексларининг молекуляр массавий ва конформацион тавсифлари ҳамда уларнинг таркиби, тузилиши ва

хоссаларига таъсири” (2012-2016 й.) фундаментал илмий лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ интерполимер комплекси плёнка-мембраналарини олиш ва уни турли металл ионлари ҳамда ароматик бирикмаларни сорбциясининг ўзига хос хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

маҳаллий хом ашёлардан хитозан полисахаридини ажратиб олиш ва хитозанни Na-карбоксиметилцеллюлоза билан интерполимер комплекслари (ИПК) ни ҳосил қилиш.

ҳосил қилинган интерполимер комплекслар асосида хитозан/Na-КМЦ плёнка-мембраналарини олиш;

хитозан ва хитозан/Na-КМЦ плёнка-мембраналарига металл ионлари ва ароматик бирикмаларнинг сорбцияланиш хусусиятларини ўрганиш;

бензол ва толуол молекулаларининг хитозан ва хитозан/Na-КМЦ плёнка-мембраналарига сорбцияланиш механизми ва сорбция жараёнига таъсир этадиган омилларни аниқлаш;

олинган плёнка-мембраналарини саноат объектларида синовдан ўтказиш ва амалиётда қўлланилиши бўйича хулоса олиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида маҳаллий тут ипак қурти ғумбаги “*Bombyx mori*” дан ажратиб олинган хитозан, Na-карбоксиметилцеллюлоза ва улар асосидаги плёнка-мембраналар олинган.

Тадқиқотнинг предмети хитозан ва хитозан-КМЦ плёнка-мембраналарининг олиш усуллари, уларнинг сорбция хоссалари ва адсорбат билан таъсирлашув параметрларини аниқлаш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари Диссертация ишини бажаришда плёнка-мембраналарни физик-кимёвий хусусиятларини аниқлаш учун амалий-экспериментал усуллардан сканерли электрон микроскопия (Agilent 5500), атом абсорбцион спектрофотометр (Aanalyst 200), ИҚ-спектрофотометрия (Shimadzu IRTracer 100), ва адсорбцион-калориметрия усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор хитозан ва хитозан/Na-КМЦ турли нисбатдаги интерполимер комплекси (ИПК) плёнка-мембраналарига юқори вакуумли калориметрик усул ёрдамида ароматик бирикмаларнинг сорбцияланишининг сифат ва миқдори аниқланган;

хитозан ва хитозан/Na-КМЦнинг турли нисбатдаги ИПК плёнка-мембраналарига атом абсорбцион усулда Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ионларини сорбцияланиши аниқланган;

плёнка-мембараналардан хитозан/Na-КМЦ ИПКнинг (9:1) нисбатдаги сихитозан, хитозан/Na-КМЦ (1:9) ва (1:1) намуналарига нисбатан Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ионларини 1,25 баробар, бензол ва толуол молекулаларини эса 1,6 баробар кўп адсорбциялаши аниқланган.

хитозан, хитозан/Na-КМЦ турли нисбатдаги ИПК плёнка-мембраналарига бензол ва толуол буғлари адсорбциясининг миқдори, термокинетик қонуниятлари ва адсорбцион параметрлари аниқланган;

хитозан, хитозан/Na-КМЦнинг турли нисбатдаги ИПК плёнка-мембраналарига металл ионининг сорбцияси, эритманинг рН муҳити, металл ионининг табиатига боғлиқлиги аниқланган;

хитозан, хитозан/Na-КМЦ турли нисбатдаги ИПК плёнка-мембраналарининг сорбцион хусусияти ароматик бирикмаларнинг тузилишига боғлиқлиги билан ўзгариши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

хитозан ва хитозан/Na-КМЦнинг ИПК юқори вакуумли (ЮВ) адсорбцион қурилма ва атом адсорбцион спектрофотометрлар ёрдамида металл ионлари ва ароматик бирикмаларнинг сорбцияланиш механизмини аниқлаш усули ишлаб чиқилган;

махаллий полисахаридлар асосида плёнка-мембрана тузилишидаги адсорбентларни нефтни қайта ишлаш заводининг чиқинди сувлари таркибидан органик моддалар ва металл ионларини ажратиб олиш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлиги. Илмий хулосалар прецизион адсорбцион-калориметрия, ИҚ-спектроскопия, электрон микроскопия (СЭМ) каби физик-кимёвий тадқиқотнинг замонавий усуллари қўллаш орқали олинган таҳлил натижалари ҳамда тажриба синовлари билан асосланган. Олинган натижалар республика ва халқаро илмий анжуманлардаги муҳокамада тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти республикамизда кўплаб заҳираларга эга бўлган хитозан ва Na-КМЦ полисахаридларидан оғир металл ионлари ва органик моддаларни самарали ютиш хусусиятига эга бўлган селектив плёнка-мембраналар олиш учун асос яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий полисахаридлар асосида бензол ва толуолнинг сорбциялаш хусусиятига эга сорбентлар яратишга, шунингдек коллоид кимё, физикавий ва нанокимё курсларида ўқув материаллари сифатида ҳамда интерполимер плёнка-мембраналари сорбцион жараёнларини ўрганиш бўйича олиб бориладиган илмий тадқиқот ишларида фойдаланиш учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ (турли нисбатларда) идан ҳосил қилинган плёнка-мембраналарининг сорбцион хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

хитозан ва хитозан/Na-КМЦ (турли нисбатлар) ида ҳосил қилинган плёнка-мембраналари “Чиноз НКИЗ” МЧЖдан чиқадиган чиқинди сувлар таркибидаги бензол, толуол ва турли хил ароматик углеводородлар гомологларидан тозалашга жорий (“Ўзбекнефтгаз” АЖ нинг 2021 йил 6

октябрдаги 28-1-01/769 сонли маълумотномаси) этилган. Натижада, чиқинди сувларни ароматик бирикмалар, уларнинг гомологлари ва бошқа моддалардан тозалаш даражасини 1-1,5 баробарга ошириш имконини берган;

хитозан ва хитозан/Na-КМЦ (турли нисбатлар) идан ҳосил қилинган плёнка-мембраналари “Чиноз НКИЗ” МЧЖдан чиқадиган чиқинди сувлар таркибидаги оғир металл (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) ионларидан тозалашга жорий этилган (“Ўзбекнефтгаз” АЖ нинг 2021 йил 6 октябрдаги 28-1-01/769 сонли маълумотномаси). Натижада, “Чиноз НКИЗ” МЧЖдан чиқадиган чиқинди сувлар таркибидаги металл ионларидан тозалаш ва қайта ишланган сувнинг тозалик даражаси ГН2.1.5.689-98 меъёрига мослигини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 3 та халқаро ва 7 та Республика илмий амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш чоп этилган. Шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 8 та мақола, жумладан 4 таси Республика, 1 таси МДХда ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўрт боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 113 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги, мақсад ва вазифалари, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқот усуллари, объекти ва предмети, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ плёнка мембраналарининг олиниши ва коллоид хоссалари”** деб номланган биринчи бобида, полисахаридлардан плёнкалар ҳосил қилиш усуллари, компонентларнинг табиати ва плёнкаларнинг ҳосил бўлиш шароитлари дунё олимлари томонидан турли хил усуллар билан аниқланганлиги бўйича таҳлилий маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Тадқиқот объекти ва усуллари. Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ интерполимер комплексини олиш ва физик-кимёвий таҳлили”** деб номланган иккинчи бобида, хитозан/Na-КМЦ полисахаридлари ва плёнкаларнинг олиниш усуллари, ИҚ-спектороскопия,

сканерли электрон микроскоп (СЭМ) усуллари бўйича маълумотлар келтириган.

Хитозан/Na-КМЦ плёнкасини олиш. Хитозан ва Na-КМЦ полисахаридларидлари ўзининг ажойиб плёнка ҳосил қилиши билан аҳамиятли ҳисобланади. Плёнкаларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш учун ушбу полисахаридлардан турли нисбатларда интерполимер композицион плёнкалар олинди.

Таъсирлашаётган компонентларнинг нисбатлар ва системаларнинг рН муҳити 1-жадвалда келтирилган. Плёнка ҳосил қилиш учун хитозан ва Na-КМЦнинг рН=4,5 бўлган (0,4М CH_3COOH /0,4 М CH_3COONa /0,2 М NaCl) ацетатли буфер ёрдамида эритилади. Плёнкалар ҳосил қилишда хитозан эритмасининг юзаси 10Х6 см ли шиша паластинка устига қуйилиб, устига Na-КМЦ эритмасини оҳиста қатлам сифатида юбориш орқали, ўзаро таъсирлаштириб, хона хароратида эритувчилари 24 соат давомида бўғлатилиб олинган.

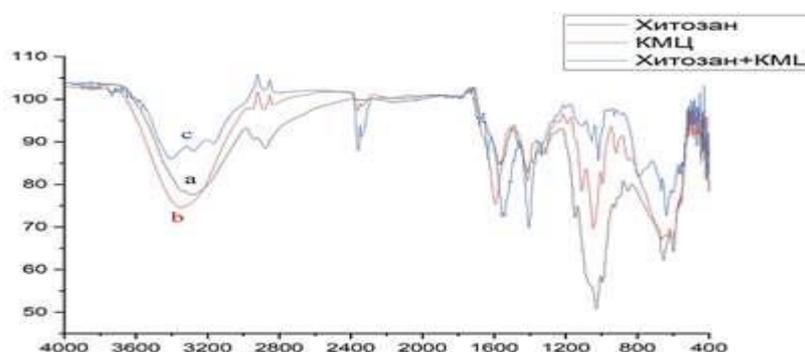
1-жадвал

Хитозан/Na-КМЦнинг ўзаро таъсирлашиш учун қўлланилган миқдорий нисбатлари ва реакция муҳитининг рН кўрсаткичи.

Тажриба	Хитозан		Na-КМЦ		
	Намуна, молекуляр масса,	Концентрация (%)	Намуна, молекуляр масса	Концентрация (%)	рН
1	ХТ-М=100000	10	Na-КМЦ, М=120000	90	4,5
2	ХТ-М=100000	90	Na-КМЦ, М=120000	10	4,5
3	ХТ-М=100000	50	Na-КМЦ, М=120000	50	4,5

Хитозан, Na-КМЦ полисахаридларининг ИҚ спектроскопик таҳлили.

Ажратиб олинган хитозан Na-КМЦ билан ўзаро ҳосил қилган композицияларни идентификация қилиш мақсадида, ИҚ спектроскопик таҳлил амалга оширилди. Хитозан плёнкаларини ИҚ спектрида максимал 4000 см^{-1} диапазонда кўрилди ва қуйидаги характерли тебранишларга эга эканлиги аниқланди.



1-расм а) хитозан б) Na-КМЦ в) Хитозан/Na-КМЦнинг ИҚ спектрлари

Таркибидаги CH -, CH_2 (2939 см^{-1}), $-\text{OH}$ (3273 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ ва NH гуруҳларнинг тебраниши туфайли амид-(I) (1635 см^{-1}) ва амид-(II) (1600 см^{-1}) тебранишлари билан боғлиқ бир нечта соҳалар билан тавсифланди.

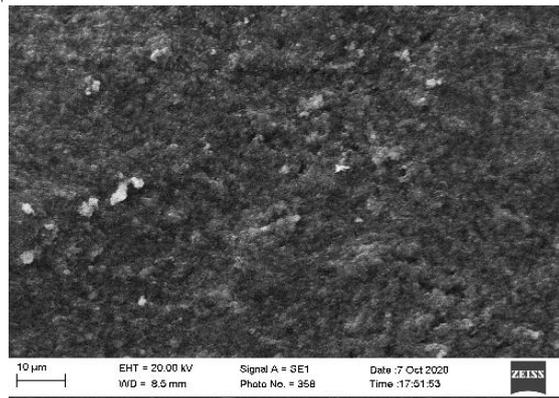
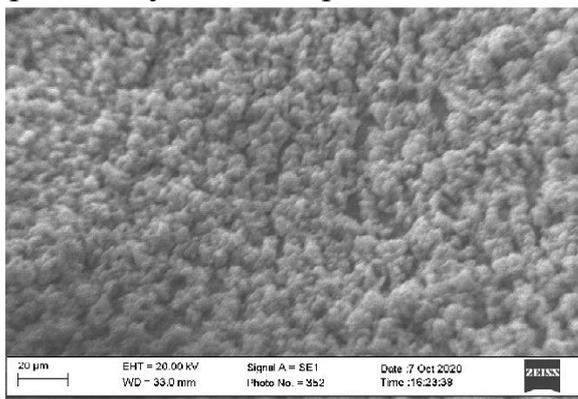
Na-КМЦ нинг таркибидаги Н-боғлари ҳисобига ҳосил бўлган $-\text{OH}$ гуруҳлари 3346 см^{-1} , CH -, CH_2 -гуруҳлари 2885 см^{-1} , $\text{O}=\text{C}-\text{ONa}$ таркибидаги $\text{C}=\text{O}$ гуруҳлари 1593 см^{-1} , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ гуруҳларининг деформацияли тебранишини 1047 см^{-1} да кўриш мумкин.

ИПК спектрлари хитозан ва Na-КМЦ билан боғланган диапазонларни бирлаштиради. Асосий ўзгаришлар NH_2 -гуруҳлари ва метилкарбоксил гуруҳларнинг ютилиш спектрлари ҳудудида содир бўлди, бу ИПК шаклланиши пайтида уларнинг электростатик ўзаро таъсирини кўрсатади ва 1683 см^{-1} соҳадаги тебранишлар ИПК ҳосил бўлганлигидан далолат беради.

Хитозан/Na-КМЦ интерполимер комплексларининг электрон микроскопик тахлили. Ҳосил қилинган ИПК ни сорбцион хусусиятлари ўрганилишини инобатга олиб, намуналарнинг юзаси микроскопик усулда ўрганилди. Тадқиқот ишлари Agilent 5500 сканерли электрон микроскопда олиб борилган. СЭМ натижалари шуни кўрсатдики, 1% ли хитозан ва Na-КМЦ эритмаларидан ҳосил бўлган плёнкаларнинг барча намуналари учун ҳар хил даражада гетерогенликдаги сирт тузилиши кузатилди. Плёнка ҳосил қилиш учун эритмаларнинг концентрациясининг пасайиши (0,5%) натижасида олинган плёнкаларнинг гетерогенлик даражаси ҳам камайишини кузатиш мумкин (2-расм).

Масалан, хитозан/Na-КМЦ (9:1) нисбатда ҳосил қилинган интерполимер комплекс плёнканинг таркибида бир хил тақсимланган заррача ўлчамлари 200 нм га тенг.

Ўтказилган сканерли электрон микроскопик тадқиқотларда полимерларнинг концентрацияси олинган плёнкаларнинг табиатига таъсири тўғрисида хулоса чиқариш имконини берди.



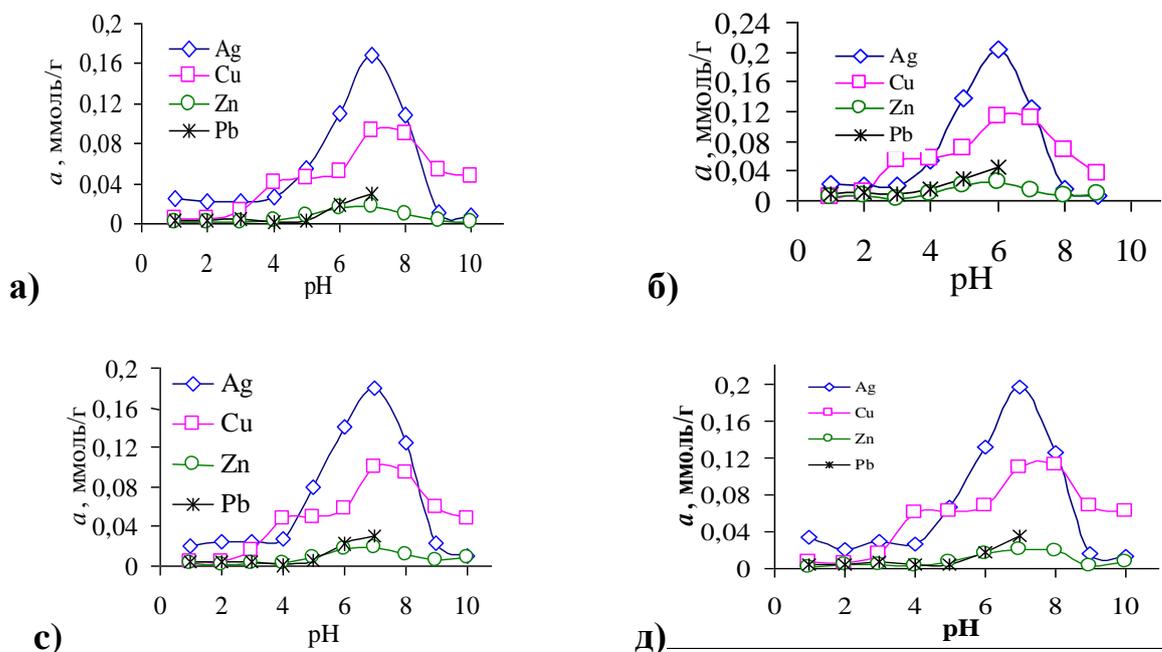
2-Расм а) Хитозан б) Хитозан/Na-КМЦ ИПК плёнкаларининг электрон микроскопик тасвири

Тасвирдаги юза гетерогенлиги концентрация ортиши билан макромолекулаларнинг ассоциацияланиши билан боғлиқ бўлади.

Диссертациянинг “Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ полисахаридларига металл ионларини сорбцияланиш хусусиятлари” деб номланган учинчи

бобида хитозан ва хитозан/Na-КМЦ плёнка намуналарига Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионлари сорбциясини аниқлаш учун атом абсорбцион спектрофотометр (Aanalyst200) курилмасида олинган натижалар келтирилган.

Буфер эритманинг табиати орқали хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9) ва (1:1) нисбатларида ҳосил қилинган интерполимер плёнка-мембраналарга Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионларининг абсорбцияланиши ўрганилди ва тажрибада олинган натижалар асосида ютилган металл ионларининг сорбцияланиш миқдорлари ҳисобланди. Ион ҳолатидаги металллар плёнка-мембранали сорбентларнинг таркибидаги функционал ($-\text{NH}_2$ ва $-\text{OH}$) гуруҳлари билан таъсирлашади. 3-а), б) с), д)-расмларда аммоний-ацетатли буфер эритмада Cu^{2+} ва Ag^+ ларининг рН қийматлари 6,5–7,5 оралиғида максимал даражада сорбцияланганлигини кўриш мумкин. Ушбу буфер эритмада Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионининг сорбция миқдори кам бўлади. Буфер эритманинг рН=6 га тенг бўлганда, хитозан/Na-КМЦ (1:9) плёнка-мембранага Ag^+ нинг сорбция миқдори 0,204 ммоль/гни, яъни максимал ютилиш қийматини ҳосил қилади (3-(б)-расм).

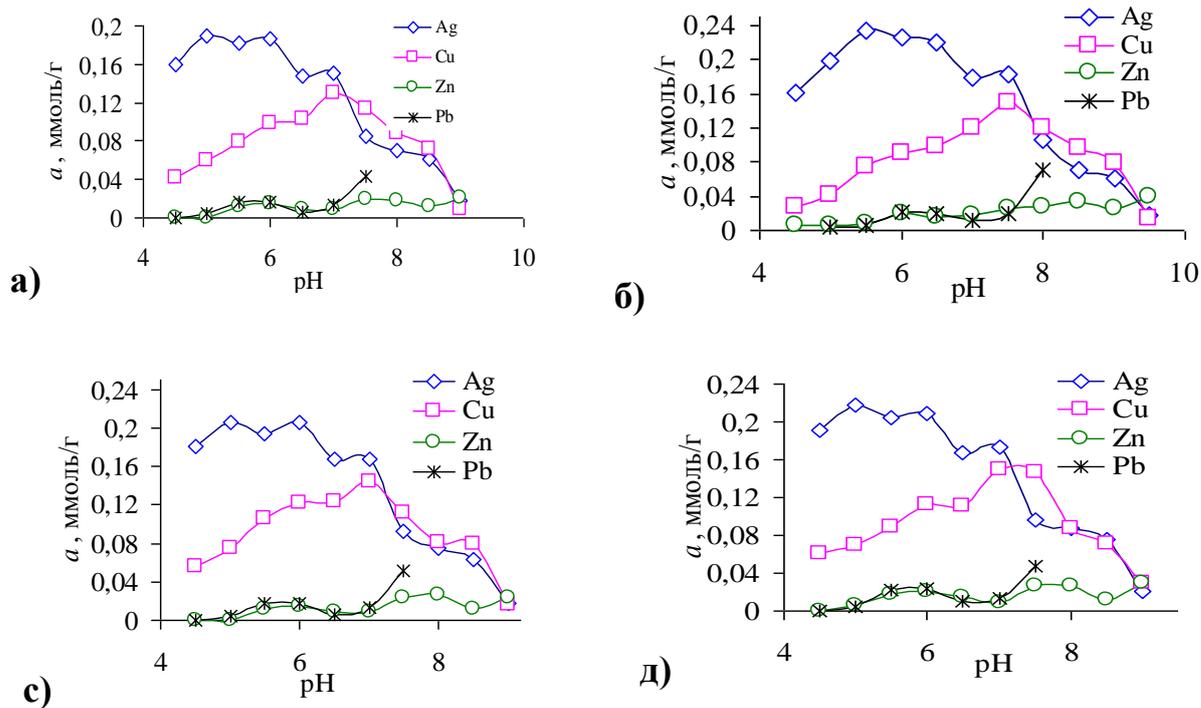


3-расм. Аммоний ацетатли буфер эритмада а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) ИПК плёнка-мембранасига металл ионларини сорбцияланишига рН муҳитнинг таъсири

Буфер эритманинг рН=7 га тенг бўлганда, хитозан плёнка-мембранасига 0,17 ммоль/г Ag^+ , хитозан/Na-КМЦ (9:1) га 0.195 ммоль/г Ag^+ , хитозан/Na-КМЦ (1:9), 0,1792 ммоль/г Ag^+ сорбцияланади. (3 (с)-расм). Ушбу буфер эритма хитозан/Na-КМЦ (9:1) га Ag^+ ва Cu^{2+} ни аниқлаш учун қулай муҳит ҳисобланади. Шунингдек, рН=4-8 диапазон оралиғларида хитозан/Na-КМЦ (9:1) плёнка-мембараналарга Cu^{2+} ионларини сорбцияланиши сезиларли даражага етади.

Хитозан/Na-КМЦ (1:1) Ag^+ буфер эритманинг муҳити $pH=7$ бўлганда, максимал ютилиш қиймати 0,196 ммоль/г бўлиб, бу энг юқори қиймат ҳисобланди (3 (д)-расм). Аммоний-ацететли буфер эритмада тенг (1:1) нисбатларда ҳосил қилинган плёнка-мембраналарга Ag^+ ва Cu^{2+} ионларини юттирилган миқдорларини аниқлаш имконияти юқори бўлади. Энг юқори абсорбция қийматлари $pH=5-7$ дипазон оралиғида бориб, бунда максимал Cu^{2+} ни сорбцияси миқдори 0,11 ммоль/гни ташкил қилади. Хитозан/Na-КМЦ (1:1) га юттирилган Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионларига сорбция миқдорини аниқлашда аммоний-ацететли буфер эритма сезгирлик даражаси анча паст ҳисобланади. Pb^{2+} учун энг юқори сезгирлик даражаси $pH=7$ да эришилади ва максимал сорбция миқдори 0.035 ммоль/гни ташкил қилади. Zn^{2+} учун эса 0.029 ммоль/г бўлади.

Аммиакли (4-а), б), с), д)-расм) ва аммоний ацетатли (3-а), б), с), д)-расм) буфер эритмаларида олинган металл ионларининг сорбциясининг pH га боғлиқлиги бир-биридан фарқ қилади. Ҳусусан, аммиакли буфер эритмада аммоний-ацетат буфер эритмасига қараганда Cu^{2+} ва Ag^+ ионларини кўп ютилишини тажриба натижаларидан кўриш мумкин.



4-расм. Аммиакли буфер эритмада а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) ИПК плёнка-мембранасига металл ионларини сорбцияланишига pH муҳитнинг таъсири

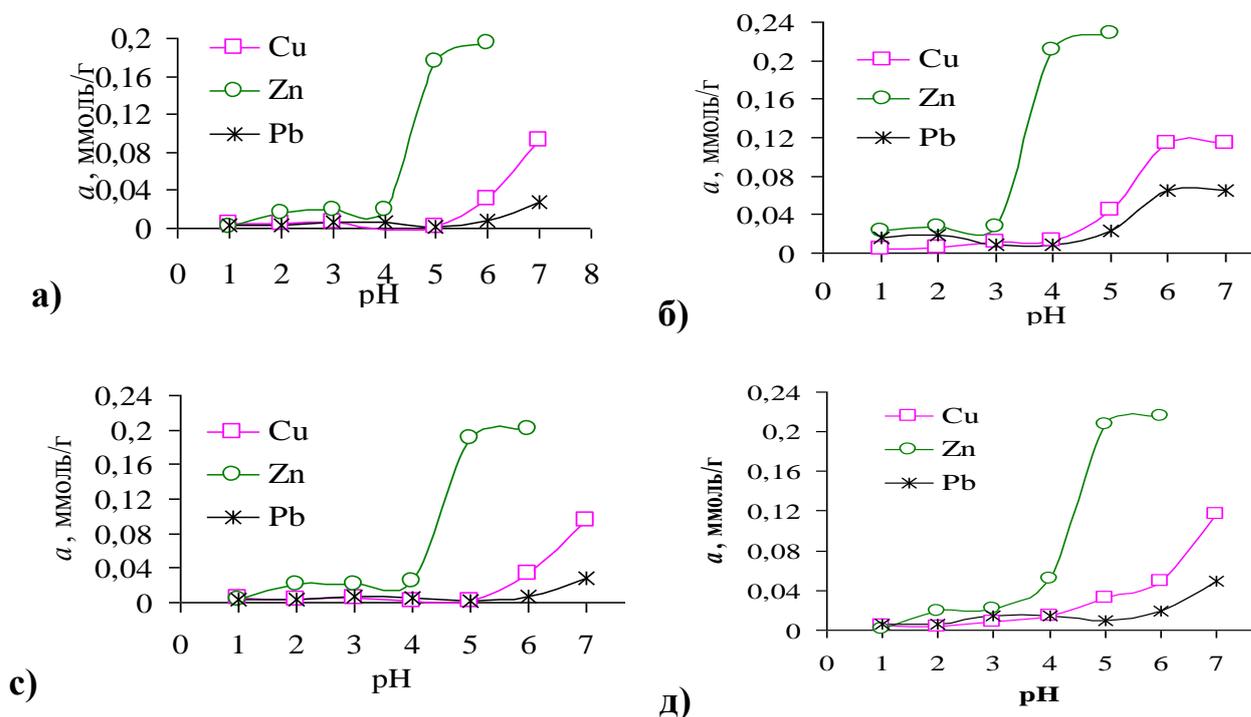
Хитозан/Na-КМЦ (9:1) плёнка-мембранаси аммиакли буфер эритмада ҳам Ag^+ ва Cu^{2+} ионларини аниқлаш даражаси юқори, Zn^{2+} ва Pb^{2+} ни миқдорини аниқлаш қийматлари эса кичик бўлишини сорбция графигидан ҳам кўриш мумкин (4 (с)-расм). Ag^+ ва Cu^{2+} лари ушбу буфер эритманинг

pH=4,5-7 бўлган оралиқларида сорбция қийматлари юқори бўлиши аниқланди.

Аммиакли буфер эритмада хитозан/Na-КМЦ (1:1) интерполимер плёнка-мембранасига Ag^+ ва Cu^{2+} ни аниқлаш даражаси анча юқори бўлиб, Zn^{2+} ва Pb^{2+} ни миқдорини аниқлаш қийматларини кичик бўлишини олинган тажриба натижаларида кўриш мумкин (4 (д)-расм). Ушбу буфер эритмада Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионлари Ag^+ ва Cu^{2+} га нисбатан барқарорлиги паст бўлади. Шу сабабли хитозан/Na-КМЦ (1:1) плёнка-мембраналарига Zn^{2+} ва Pb^{2+} нинг максимал сорбция миқдори жуда кам бўлади. Pb^{2+} учун максимал сорбция миқдори 0,048 ммоль/г, Zn^{2+} учун эса 0,026 ммоль/гни ташкил этади ва бу қийматга pH=7,5 да эришилади.

(5-а), б), с), д)-расмда ҳосил қилинган плёнка-мембраналарга Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ионларини сорбциясини аниқлашда ацетатли буфер эритманинг pH ини ўзгартириш орқали олинган натижалар келтирилган. Ушбу буфер эритмага Ag^+ киритилмаган. Чунки, ушбу шароитда бу катион эритмада беқарор ҳисобланади.

Ушбу буфер системада хитозан плёнка-мембранасига pH жуда кичик диапазон (6,0-6,5) да Zn^{2+} ва Cu^{2+} ионларини сорбцияланиш унуми юқори бўлади. Бунинг асосий сабаби, ушбу металл ионларининг ацетатли буфер эритмада барқарор ҳисобланади.



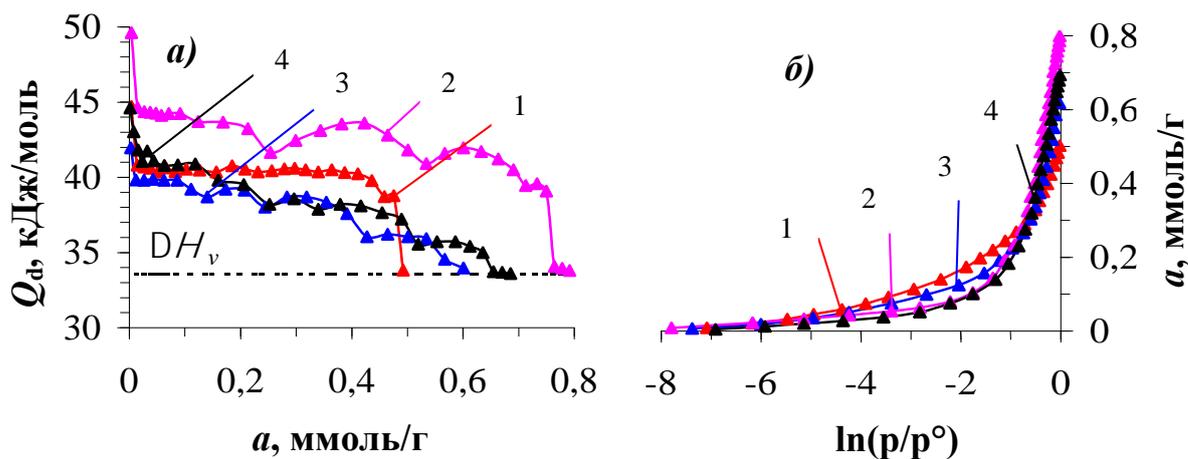
5-расм. Ацетатли буфер эритмада а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) ИПК плёнка-мембранасига металл ионларини сорбцияланишига pH муҳитнинг таъсири

5 (с)-расмда хитозан/Na-КМЦ (1:9) га юттирилган металл Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионларини аниқлаш натижалари келтирилган. Zn^{2+} ионлари ушбу буфер эритма учун энг барқарор ҳисобланади ва рН қиймати 5-6 диапазон оралиғида максимал сорбция миқдорига 0,20 ммоль/г етади. рН нинг қиймати 5 дан кичик бўлганда Zn^{2+} ионини аниқлаш даражаси анча кам бўлади.

5 (д)-расмда хитозан/Na-КМЦ (1:1) га юттирилган Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} ионларининг қийматлари келтирилган. Zn^{2+} ионлари ушбу буфер эритманинг рН қиймати 5-6 диапазон оралиғида бўлганда максимал 0,21 ммоль/г ни ташкил этади. Металл ионларининг максимал сорбцияси рН=4-6 диапазон оралиғида боради. Ушбу буфер эритмада мис иони 0,11 ммоль/г, қўрғошин эса 0,049 ммоль/гни максимал сорбция қийматларини ташкил қилади.

Диссертациянинг “Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ интерполимер комплексига органик моддаларнинг сорбцияланиш хусусияти” деб номланган тўртинчи бобида хитозан ва хитозан/Na-КМЦ ИПКларига бензол ва толуол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари, изотермалари, энтропия қийматлари ва иссиқлик мувозанат вақт (термокинетика) лари бўйича батафсил маълумотлар берилган.

6 ((а) 1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПКга бензол молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги келтирилган.



6-расм. 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3- хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1).а) Бензол адсорбцияси дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрих чизиқ–бензолни конденсация иссиқлиги; б) Бензол адсорбцияси изотермаси

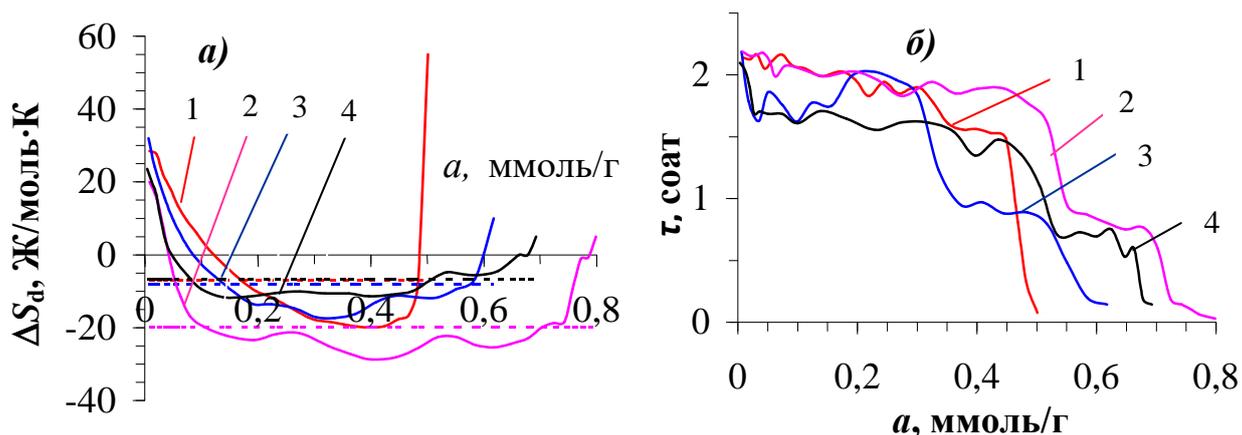
Адсорбция дифференциал иссиқлари тўғри чизиқли эгрисимон кўринишда поғонали камайиб боради. Графикдан кўриниб турибдики, дастлабки бензол молекуласини адсорбцияси дифференциал иссиқлиги юқори бўлади. Хитозан плёнка-мембранага дастлабки бензол молекулалари адсорбция дифференциал иссиқликлари 44,70 кЖ/моль, (9:1) да 49,60 кЖ/моль, (1:9) да 41,95 кЖ/моль ва (1:1) да эса 44,59 кЖ/мольни ташкил қилади. Хитозан плёнка-мембранага бензол молекуласи адсорбция дифференциал иссиқлиги қиймати доимийлиги 0,46 ммоль/ггача бўлади ва бу иссиқлик ~40,40 кД/мольга тенг. Хитозан ва Na-КМЦ нинг турли хил

нисбатларда ҳосил қилган интерполимер комплексларига бензол молекуласининг адсорбция иссиқликлари поғонали кўринишда пасайиб боради. Хитозан плёнкаси таркибида бир турдаги функционал гуруҳлар мавжудлиги ҳисобига бензол адсорбцияси иссиқлиги доимийлиги сақланади.

Хитозан плёнка-мембранасига 0,5 ммоль/г, (9:1) нисабатдаги плёнка мембранага 0,8 ммоль/г, (1:9) нисабатдаги плёнка мембранага 0,6 ммоль/г ва (1:1) нисабатдаги плёнка мембранага 0,7 ммоль/г бензол молекулалари сорбцияланади.

6 ((б) 1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) га бензол молекулалари адсорбция изотерма графиклари келтирилган. Дастлабки, бензол молекулалари адсорбция изотермасининг логарифмик қийматлари хитозан плёнка-мембранада $\ln(p/p_0)=-7.08$, (9:1) да -7.79 , (1:9) да -7.38 ва (1:1) да эса -6.91 ни ташкил этади. Юқори вакуумли адсорбцион қурилма ёрдамида бензол адсорбциясини тўйиниш босимиغاча ўрганишимиз мумкин. Бензолнинг 30°C тўйиниш буғ босими $119,35$ мм.см.уст.га тенг бўлади.

7 ((а) 1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК га бензол молекулалари адсорбциясининг энтропия графиклари келтирилган.



7-расм. 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4- хитозан/Na-КМЦ (1:1). а) Бензол молекуласи адсорбция энтропияси: горизонтал штрих чизик – ўртача моляр интеграл энтропия; б) Бензол молекуласи адсорбция термокинетикаси

Гиббс-Гельмголдц тенгламаси бўйича хитозан плёнка-мембранасига бензол адсорбциясининг дифференциал моляр энтропияси (ΔS_d) (суюқ бензолни энтропияси нолга тенг деб қабул қилинди) ҳисобланди.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

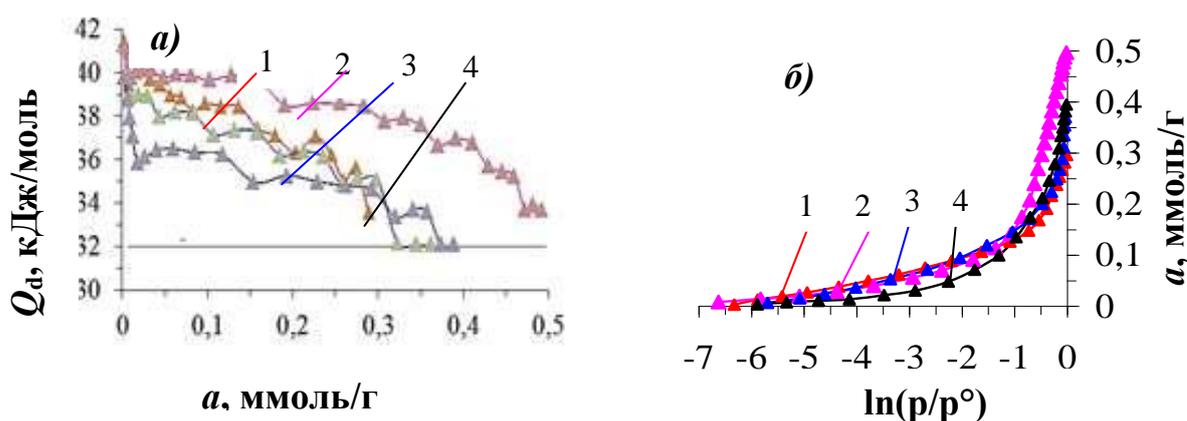
Бу ерда, λ -иссиқлик конденсацияси, ΔH и ΔG -энтальпия ва эркин энергия ўзгариши, T - ҳарорат.

Дастлабки, бензол молекулалари адсорбциясида барча намуналар учун адсорбциянинг энтропия қийматлари юқори бўлади. Бу ҳолатда хитозан ва хитозан/Na-КМЦ ларнинг юзасида бензол молекулалари ҳаракатчан ҳолатда

бўлиши кузатилади. Кейинги адсорбциянинг манфий қийматларда бўлиши бензол молекулаларининг хитозан ва хитозан ИПКларининг ички қисмларига кириб бориши билан тушунтирилади. Бу ҳолатда бензол молекулалари кўзгалмаган ҳолатга ўтади. Хитозан/Na-КМЦ (9:1) намунасига бензол молекулалари кучли адсорбцияланади. Бу намунада бензол адсорбцияси ўртача интеграл энтропияси -19.98 Ж/моль·Кни ташкил қилади.

7 ((б) 1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК га бензол молекулаларини адсорбция иссиқлик мувозанат вақти келтирилган. Барча намуналарда дастлабки мувозанат вақти ~ 2 соатни ташкил қилади. Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ (9:1) намуналарида бензол адсорбцияси мувозанат вақти сорбцион марказларнинг сони кўплиги сабабли бошқа намуналарга нисбатан юқори бўлади. Жараён охирлашганда иссиқлик мувозанат вақти бир неча дақиқани ташкил қилади.

8 ((а) 1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК га толуол молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги келтирилган. Адсорбция дифференциал иссиқлиги тўғри чизиқли тўлқинсимон кўринишда пасайиб боради.



8-расм. 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1). а) Толуол молекуласи адсорбция дифференциал иссиқликлари: горизонтал штрих чизиқ-бензолни конденсация иссиқлиги; б) Толуол молекуласи адсорбцияси изотермаси.

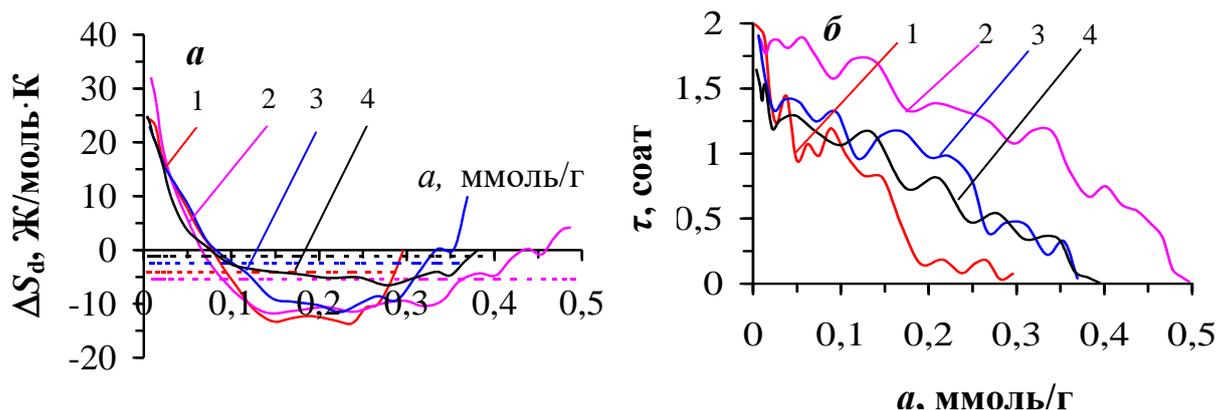
Хитозан плёнка-мембранаси учун дастлаб толуол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари $41,46$ кЖ/моль, (9:1) да $41,21$ кЖ/моль, (1:9) да $39,81$ кЖ/моль ва (1:1) да эса $39,76$ кЖ/мольни ташкил қилади. Толуол молекуласи таркибида метил гуруҳи мавжудлиги сабабли, хитозан плёнкасига адсорбцияланишида бензол каби доимий иссиқлик қийматини сақлаб қолмайди. Хитозан плёнкасига $0,3$ ммоль/г, (9:1) га $0,5$ ммоль/г, (1:9) га $0,37$ ммоль/г ва (1:1) га $0,4$ ммоль/г толуол молекулалари сорбцияланади.

8 ((б)1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) га толуол молекулалари адсорбция изотерма графиклари келтирилган. Дастлабки, толуол молекулалари адсорбция изотермаси логарифмик қийматилари хитозан плёнка-мембрана учун $\ln(p/p_0)=-6.33$, (9:1) да -6.63 ,

(1:9) да -5.68 ва (1:1) да -5.89 ни ташкил этади. Толуолнинг 30°C да тўйиниш буг босими $36,7$ мм.см.уст.га тенг. Шу сабабли толуол адсорбцияси изотермасини охиригача ўрганишимиз имконини беради.

9-((a)1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК га бензол молекулалари адсорбция энтропиясининг графиклари келтирилган. Адсорбция энтропияси қийматлари Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ёрдамида ҳисоблаб топилади.

Дастлаб, толуол молекулалари адсорбциясида барча намуналар учун адсорбциянинг энтропияси қийматлари $25-33$ Ж/моль·К оралиқларида бўлади. Адсорбция миқдори $0,06-0,08$ ммоль/г дан кейин энтропия қийматлари манфий кўрсаткичларни ҳосил қилади. Адсорбция энтропиясининг манфий кўрсаткичларда бўлиши, хитозан ва хитозан/Na-КМЦ ИПК ларининг ички қисмларига толуол молекулалари қисман водород боғлар ва Ван-дер-Ваальс кучлари ҳисобига сорбцияланиши билан изоҳлаш мумкин. Ушбу жараён хитозан ва хитозан/Na-КМЦ нинг турли нисбатларидаги ИПК ларига толуол молекулалари мустаҳкам сорбцияланишидан далолат беради. Хитозан/Na-КМЦ (9:1) намунасига толуол молекулалари кучли адсорбцияланади. Бу намунада толуол адсорбцияси ўртача интеграл энтропияси -5.47 Ж/моль·Кни ташкил қилади.



9-расм. 1-хитозан, 2-хитозан/NaКМЦ (9:1), 3-хитозан/NaКМЦ (1:9), 4- хитозан/NaКМЦ (1:1) а) Толуол молекуласи адсорбция энтропияси: горизонтал штрих чизик – ўртача моляр интеграл энтропия; б) Толуол молекуласи адсорбция термокинетикаси

9((б)1,2,3,4)-расмда хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) га толуол молекулалари адсорбция иссиқлик мувозанат вақти графиклари келтирилган. Барча намуналарда дастлабки мувозанат вақти ~ 2 соатгача давом этади. Хитозан/Na-КМЦ (9:1) намунасида сорбцион марказларнинг сони кўплиги сабабли толуол адсорбцияси мувозанат вақти бошқа намуналарга нисбатан юқори бўлади. Бензол адсорбциясидаги каби жараён охирига тўйиниш буг босимига яқинлашганда адсорбция термокинетикаси бир неча дақиқагача камаяди.

ХУЛОСАЛАР

Диссертацияси ишини бажаришда олинган асосий илмий ва амалий натижалари қуйидагилар ҳисобланади:

1. Маҳаллий тут ипак қурти - *Bombyx mori* дан хитозан полисахаридини ажратиб олинди. Олинган хитозан ҳамда Na-КМЦ асосида турли нисбатлардаги (9:1), (1:9) ва (1:1) плёнка намуналари олинди. Хитозан ва Na-КМЦ нинг турли нисбатларда ҳосил қилган намуналарининг спектроскопик таҳлиллари асосида хитозан ва Na-КМЦ интерполимер комплекслари ҳосил бўлганлиги исботланди.

2 Хитозан ва Na-КМЦ интерполимер комплексига Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ионларини сорбцияланиши ўрганиш учун буфер эритмалар танлаб олинди. Олинган намуналар ва металл ионлари бўйича юқори сорбцион хоссани ифодалавчи мақбул таркибли буфер эритма топилди. Аниқландики, бунда мис ва кумуш ионларини аммоний ацетатли ва аммонийли, кўрғошин ионларини аниқлашда эса ацетатли буфер эритмалардан фойдаланиш нисбатан юқори самара беради. Оғир металлар сорбцияси учун юқори сорбцион ҳажмга эга намуна хитозан/Na-КМЦ (9:1) интерполимер плёнка мембранаси эканлиги кўрсатилди.

3. Юқори вакуумли адсорбцион усулда хитозан, хитозан/Na-КМЦ нинг (9:1, 1:9 ва 1:1) нисбатларидаги плёнка-мембраналарига бензол ва толуол молекулаларининг адсорбция дифференциал иссиқликлари, энтропиялари, изотермалари ва иссиқлик мувозанат вақтлари (термокинетика) аниқланди ва хусусиятлари изоҳланди.

4.Хитозан ва хитозан/Na-КМЦ плёнка мембараналарнинг уч хил нисбатлари (9:1, 1:9 ва 1:1) га мос равишда 0,5 ммоль/г, 0,8 ммоль/г, 0,6 ммоль/г ва 0,7 ммоль/г бензол молекулалари адсорбцияланиши аниқланди. Хитозан/Na-КМЦ плёнка-мембраналарининг 9:1 нисбатда ҳосил қилинган намунасида бензол молекулаларининг адсорбцион ҳажми нисбатан юқори бўлди.

5.Хитозан, хитозан/Na-КМЦ нинг (9:1, 1:9 ва 1:1) нисбатларида мос равишда 0,3 ммоль/г, 0,5 ммоль/г, 0,37 ммоль/г ва 0,4 ммоль/г толуол молекулалари адсорбцияланиши кузатилди. Толуол адсорбция қийматлари ҳам хитозан/Na-КМЦ 9:1 намунасида (1:9 ва 1:1) га нисбатан, толуолнинг адсорбцион ҳажми юқорилиги аниқланди.

6.Хитозан плёнка-мембранасига бензол молекулалари адсорбцияси вақтида дифференциал иссиқлик нисбатан доимий қийматларда бориши, хитозан/Na-КМЦ плёнка-мембраналарида эса поғонасимон кўринишда пасайиб боришининг хусусияти аниқланди. Адсорбция жараёнининг ушбу

эффекти ИПК нинг таркибдаги функционал гуруҳлар ва молекуланинг ўлчамига боғлиқлиги билан изоҳланди.

7. Хитозан, хитозан/Na-КМЦ ИПК нинг намуналари ўзининг физик-кимёвий ҳамда эксплуатацион кўрсаткичлари ва барқарорлиги бўйича унга қўйилган талабларга мос келади. Мазкур намуналар Чиноз НҚИЗ да чиқинди сувлар таркибидан бензол, толуол молекулаларини, оқава сувлар таркибидан Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ионларини адсорбция қилиши аниқланди ва истиқболда амалиётга қўллаш бўйича ижобий тавсиялар олинди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD. 03/30.12.2019.К/Т.66.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ НАМАНГАНСКОМ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АБДУЛЛАЕВ НОДИРХОН ЖУРАХОНОВИЧ

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВМЕСТНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

АВТОРЕФЕРАТ

**ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Наманган – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2021.4.PhD/К191 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан

Диссертационная работа выполнена в Наманганском государственном университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета в информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz

Научный руководитель:	Кодирхонов Муродхон Рашитхонович кандидат химических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Боймирзаев Азамат Солиевич доктор химических наук, доцент
	Бахронов Хаётбек Нурович кандидат химических наук, доцент
Ведущая организация:	Национальный университет Узбекистана

Защита диссертационной работы состоится «17» март 2022 года в «14⁰⁰» часов на заседании цифрового Научного совета PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 по присуждению научных степеней при Наманганском инженерно-технологическом институте (Адрес: 160115, г. Наманган, улица Косонсой, 7. Тел.: (99869) 228-76-75; факс: (99869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института (зарегистрирован под № 452). (Адрес: 160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел.: (99869) 228-76-75; факс: (99869) 228-76-71.

Автореферат диссертации разослан «5» март 2022 года.

(реестр протокола рассылки № от «3» 5 март 2022 года).

Эргашев О.К.

Председатель Научного совета по присуждению
ученой степени, д.х.н., проф.

Шеркузиев Д.Ш.

Ученый секретарь Научного совета по присуждению
ученой степени, к.т.н., проф.

И.Д.Эшметов

Председатель Научного семинара при Научном совете
по присуждению ученой степени, д.т.н. проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мировой практике особое внимание уделяется привлечению инвестиций в сферу рационального и эффективного использования природных ресурсов. Вопрос рационального использования местных природных ресурсов играет важную роль в стратегическом развитии страны. В настоящее время, создание научной базы для определения природной альтернативы синтетическим и искусственным материалам, используемым сегодня в технике и медицине, является приоритетной задачей в решении вышеуказанной проблемы. Поэтому, проведение исследований по созданию сорбентов на основе природных полисахаридов с эффективными эксплуатационными свойствами взамен синтетических сорбентов имеет весьма важное значение.

Производимые в мире сорбенты на основе природных биополимеров, получают с использованием полисахаридов, например, хитозана и целлюлозы. За счет гетероатомов кислорода и азота, содержащихся в составе хитозана, такие сорбенты применяют для повышения эффективности сорбции и для изменения поверхности. Проводятся научные исследования с целью повышения сорбционных свойств этих полисахаридов, получения интерполимерных комплексов с другими полисахаридами, гранул на основе полученных ИПК, создание плёнок-мембран и волокон и применение их на практике.

В Узбекистане имеются некоторые научные и практические достижения по получению сорбентов на основе местных полисахаридов для использования в различных сферах. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан 2017-2021 годах определена задача «Модернизация и диверсификация промышленности развитием высокотехнологичных перерабатываемых отраслей и производства готовых продуктов с добавленной стоимостью, прежде всего на основе глубокой переработки местных ресурсов и сырья².

В связи с этим, расширения круга научных исследований по получению, усовершенствованию сорбционных свойств природных полисахаридов, имеющих в Узбекистане является целесообразным и практически необходимым.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализацию задач определенных в Постановлении Президента Республики Узбекистан РР-4805 от 21 августа 2020 года “О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химия и биология”, ПП-4265 от 3 апреля 2019 года “О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной

²Указ Президента Республики Узбекистан «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

привлекательности химической промышленности” и Указе Президента Республика Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года “О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан”.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан. ПФИ-7 «Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. При изучении сорбентов на основе полисахаридов внимание уделялось данным о структурной организации и их применению. Однако, о сорбционных свойствах полисахаридов по органическим соединениям и металлам в зависимости рН среды, а также о механизме адсорбционных процессов макромолекулами, термодинамических свойствах сорбционного процесса информации недостаточно и мало изучено. В настоящее время исследованиями в этой области занимаются вне скольких зарубежных научных центрах по всему миру. В частности, X.Sun, C.Wang, P.Д.Андреева, Э.П.Агеев, Y.Li, W.Wang, P.Х.Мударисова, K.Inoue, Lang Ding, M.Farhadiana, D.Ducheza, C.Vachelarda, C.Larroche, M.Manzoor, K. Chaudhuri, R.Ikram, S.Kannamba, B.Guibal, E.Ершов, G.Bergeret проводят исследования по изучению механизма адсорбции хитозана ионов тяжелых металлов и физико-химическим свойствами полученных адсорбентов.

В Институте химии и физики полимеров АН РУз по данной сфере сформирована научная школа под руководством академика С.Ш.Рашидовой, представителями которой являются Н.Вохидова и А.Саримсаков и другие. В этом институте проводятся исследования по получению хитозана из местного сырья, модифицированию хитозана, получению и на его основе металлокомплексов и других композиций с сорбционными свойствами. В Национальном университете Узбекистана профессор Х.Акбаров изучает адсорбционные свойства композиционных материалов на основе хитозана с помощью высоковакуумной адсорбционно-калориметрией.

Однако существуют проблемы при анализе мембранных свойств интерполимерных комплексов на основе хитозана и Na-КМЦ, выделенных из тутового шелкопряда *Bombyx mori*, и углубленном изучении механизмов и термодинамических свойств процессов адсорбции с полярными, неполярными молекулами и ионами металлов.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках научного проекта фундаментальных исследований Ф-7-19 «Молекулярно-массовые и конформационные характеристики поликомплексов полисахаридов из местных источников сырья и их влияние на состав, структуру и свойства”, выполненного в 2012-2016 гг. Наманганском государственном университете.

Целью исследования получение пленки-мембраны интерполимерного комплекса на основе полисахаридов хитозана и Na-КМЦ, а так же изучение

особенностей их сорбционных свойств по различным ионам металлов и ароматических соединений.

Задачи исследования:

получение хитозана из местного источника сырья *Bombux mori* и интерполимерных (ИПК) комплексов на его основе с Na-карбоксиметилцеллюлозой.

получение пленок-мембран хитозан/Na-КМЦ на основе полученных интерполимерных комплексов;

изучение сорбционных свойств ионов металлов и ароматических соединений на мембраны хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ;

определение механизма сорбции молекул бензола и толуола на мембраны хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ и факторов, влияющих на процесс сорбции;

апробация полученных пленок-мембран на промышленных объектах и получение выводов об их применении на практике.

Объектом исследования хитозан, выделенный изместного тутового шелкопряда *Bombux mori*, Na-карбоксиметилцеллюлоза полученной из хлопковой целлюлозы. Пленки-мембраны хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ.

Предметом исследования являются способы получения мембранных пленок из хитозана и хитозан-КМЦ, их сорбционные свойства и параметры взаимодействия с адсорбатами.

Методы исследования Определение сорбционных свойств пленочных мембран хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ и изучение их физико-химических свойств.

Методы исследования. В диссертационной работе были использованы физико-химические методы, такие как сканирующая электронная микроскопия (Agilent 5500), ИК-спектрофотометрия (Shimadzu IRTracer 100), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (Aanalyst 200), так же методы и адсорбционной-калориметрии.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

в первые в вакуумно-калориметрическим методом качественно и количественно определены сорбция ароматических соединений на пленочные мембраны хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ в различных соотношениях;

атомно-абсорбционным методом определена сорбция ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} пленочными мембранами хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ с различным соотношением компонентов;

выявлено, что ИПК хитозан/Na-КМЦ с соотношением компонентов (9:1) сорбирует ионов металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} в 1,25 раза и молекул бензола в 1,6 раза больше чем хитозан и ИПК хитозан/Na-КМЦ с соотношением (1:9) и (1:1).

определены термокинетические закономерности и параметры сорбции паров бензола и толуола на пленочные мембраны хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ в различных соотношениях;

установлена зависимость сорбционных свойства пленочных мембран хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ от соотношения компонентов ИПК, природы ионов металлов и pH среды;

установлена зависимость сорбционных свойств пленочных мембран хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ от структуры ароматических соединений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана методика исследования сорбции хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ в высоковакуумном адсорбционном устройстве и атомно-абсорбционном спектрофотометре;

на примере разделения органических веществ от сточных вод нефтеперерабатывающего завода показана практическое значение пленочно-мембранных сорбентов на основе местных полисахаридов, в частности, обоснована возможности сорбции молекул бензола и толуола и так же ионов металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} из сточных вод нефтеперерабатывающего завода ООО «Чиноз НПЗ»,

Достоверность результатов исследования. Обоснованность научных положений и выводов подтверждаются результатами физико-химических методов исследований таких как, прецизионная адсорбционная-калориметрия, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия (СЭМ). Подтверждением полученных результатов служат обсуждения на республиканских и международных научных конференциях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научно доказано возможность разработки сорбентов из хитозана и ИПК хитозан/КМЦ из местных источников сырья для поглощения ионов тяжелых металлов и органических соединений.

Научные результаты значений сорбции бензола и толуола к полисахаридам и их физико-химические свойства, а также теоретические объяснения механизмов взаимодействия могут быть использованы в качестве учебных материалов в курсах коллоидной химии, физической химии и нанохимии.

Внедрение результатов исследования. На основании экспериментальных и научных результатов исследований сорбционных свойств пленок-мембран полученных из хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ в различных соотношениях:

применение пленочных мембран хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ для очистки сточных вод от гомологов бензола, толуола и различных ароматических углеводородов в нефтеперерабатывающем заводе ООО «Чиноз НПЗ» (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 28-1-01/769 от 6 октября 2021 года) позволила повысить степень очистки сточных вод от ароматических соединений и их гомологов в 1-1,5 раза.

применением пленочных мембран хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} в нефтеперерабатывающем заводе ООО «Чиноз НПЗ» (Справка АО

«Узбекнефтегаз» № 28-1-01/769 от 6 октября 2021 года), определены соответствие чистоты обработанной воды к норме по ГН2.1.5.689-98.

Апробация результатов исследования. Результаты этого исследования обсуждались на 3 международных и 7 национальных научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 15 научных работ, из них 8 статей опубликованы в научных журналах, рекомендованных к публикации по основным научным результатам докторских диссертаций ВАК Республики Узбекистан, в том числе 4 в республике, 1 в СНГ и 3 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 113 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, выявлены объекты и предмет исследований, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, обоснованы их достоверность, изложены научная новизна и практические результаты исследований, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение их в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **“Получение плёнки-мембраны хитозана, хитозан/Na-КМЦ и их коллоидные свойства”** приведены данные анализа о методах получения плёнок, природе компонентов и условиях формирования плёнок исследованных различными методами мировыми учёными.

Во второй главе диссертации **“Объекты и методики исследования. Получение и физико-химический анализ интерполимерных комплексов хитозан и хитозан/Na-КМЦ”** приведены данные о полисахаридах хитозан/Na-КМЦ и методах получения плёнок, методах ИК-спектроскопии, сканерном электронном микроскопе (СЭМ).

Получение плёнки хитозан/Na-КМЦ. Важным свойством полисахаридов хитозана и Na-КМЦ считается их особенное плёнкообразующее свойство. С целью исследования физико-химических свойств плёнок были получены интерполимерные композиционные плёнки в различных соотношениях этих полимеров.

Приведены соотношения взаимодействующих компонентов и pH среда систем в таблице-1. Для получения плёнки хитозан и Na-КМЦ растворяют в ацетатном буфере (0,4М CH_3COOH /0,4 М CH_3COONa /0,2 М NaCl) с pH=4,5. Для получения плёнки раствор хитозана приливали на стеклянную пластинку с площадью 10X6 см, затем наливали тонким слоем раствор Na-КМЦ, провзаимодействовав, испарением растворителя в течении 24 часов при комнатной температуре.

Таблица 1

Количественное соотношение взаимодействия хитозан/Na-КМЦ и рН показатель реакционной среды.

Опыт	Хитозан		Na-КМЦ		
	Молекулярная масса,	Концентрация (%)	Молекулярная масса образца	Концентрация (%)	рН
1	ХТ-М=100000	10	Na-КМЦ, М=120000	90	4,5
2	ХТ-М=100000	90	Na-КМЦ, М=120000	10	4,5
3	ХТ-М=100000	50	Na-КМЦ, М=120000	50	4,5

ИК спектроскопический анализ полисахаридов хитозан, Na-КМЦ.

ИК спектроскопический анализ был проведён с целью идентификации композиции, полученной из выделенного хитозана и Na-КМЦ. ИК спектр плёнок хитозана был исследован на максимальном диапазоне 4000 см^{-1} и выявлены приведённые ниже характерные колебания. Были охарактеризованы несколько областей амид-(I) (1635 см^{-1}) и амид-(II) (1600 см^{-1}) связанных с колебаниями CH- , CH_2 (2939 см^{-1}), -OH (3273 см^{-1}), C=O в NH групп.

Колебательная деформация -OH групп на 3346 см^{-1} образованных за счёт H- связей КМЦ Na-КМЦ, CH- , CH_2 -группы 2885 см^{-1} , C=O группы в составе O=C-ONa 1593 см^{-1} , C-O-C на 1047 см^{-1} .

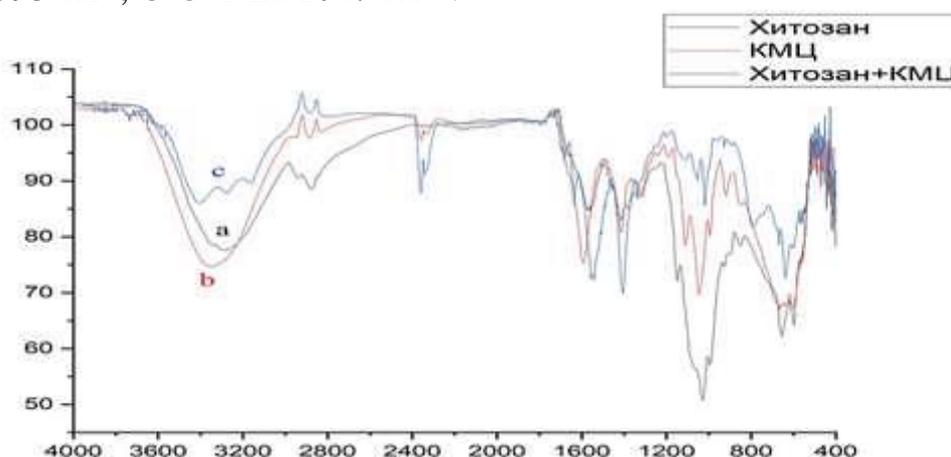


Рисунок-1. ИК спектр а) хитозана б) Na-КМЦ в) Хитозан/ Na-КМЦ

Спектры ИИК объединяют диапазоны взаимодействия Хт и Na-КМЦ. Основные изменения произошли в области спектра поглощения NH_2 -групп и метилкарбокисильных групп, что показывает на их электростатическое взаимодействие при формировании ИИК и колебания в области 1683 см^{-1} доказывают формирование ИИК.

Электронный микроскопический анализ интерполимерных комплексов Хитозан/Na-КМЦ. Поверхность образцов была изучена

микроскопическим методом с целью исследования сорбционных свойств полученного ИПК. Исследования были проведены на сканирующем электронном микроскопе Agilent 5500. Результаты СЭМ показали поверхностное строение плёнок из 1% раствора хитозана и Na-КМЦ.

Понижение концентрации растворов (0,5%) в формировании плёнок показывает возможность уменьшения степени гетерогенности плёнок (Рисунок-2).

Например, равномерное распределение размера частиц плёнок из интерполимерного комплекса хитозан/Na-КМЦ полученной в соотношении (9:1) было равно 200 нм.

Проведённое сканирующее электронное микроскопическое исследование позволило сделать заключение о влиянии концентрации полимеров на природу полученных плёнок.

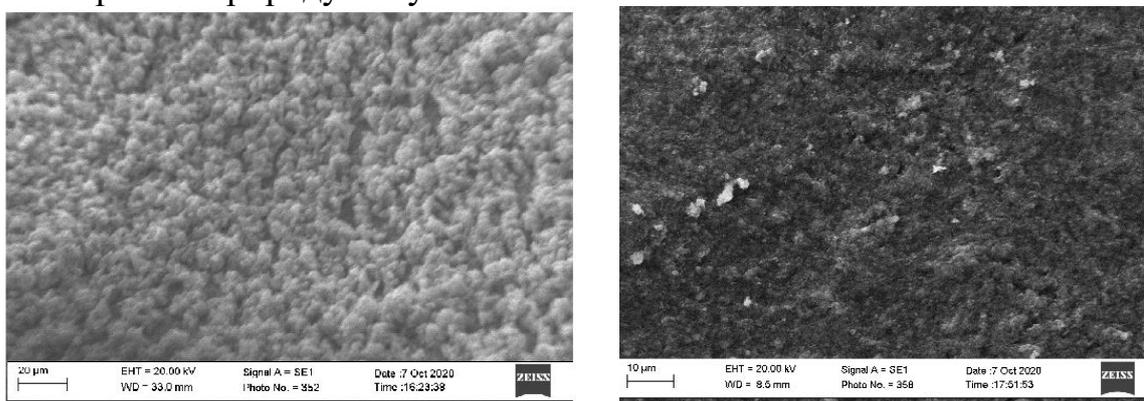


Рисунок-2. Электронный микроскопический снимок ИПК плёнок а) хитозан б) хитозан/Na-КМЦ.

Гетерогенность поверхности на снимке связана с ассоциацией макромолекул с повышением концентрации.

В третьей главе диссертации “Сорбционные свойства полисахаридов хитозан и хитозан/Na-КМЦ к ионам металлов” приведены результаты по определению сорбции ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} на образцах плёнок хитозана и хитозан/Na-КМЦ.

Была исследована абсорбция ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} на интерполимерных плёнках-мембранах с помощью буферного раствора полученных в соотношениях хитозан, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9) и (1:1) и вычислены по полученным результатам исследования сорбционные количества ионов металлов. Металлы в ионном состоянии взаимодействуют с функциональными группами ($-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$) в составе сорбентов плёнок-мембран. Можно наблюдать максимальную степень сорбции Cu^{2+} и Ag^+ в растворе аммоний-ацетатного буфера при pH значениях 6,5–7,5 на а), б) с), д) рисунка-3. Сорбционное количество ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} в данном буферном растворе было меньшим. Максимальное значение поглощения Ag^+ с сорбционным количеством 0,204 ммоль/г на плёнке-мембране хитозан/Na-КМЦ (1:9) было при значении буферного раствора pH=6 (Рисунок-3 (б)).

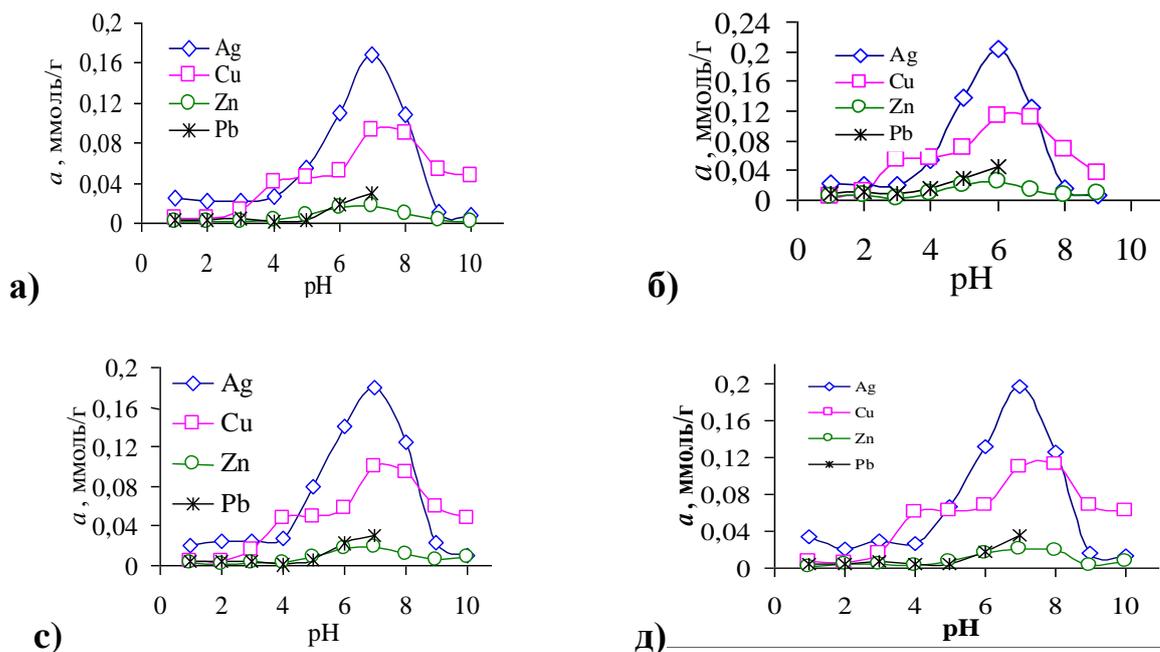


Рисунок-3. Влияние значения pH среды на сорбцию ионов металлов на ИПК плёнки-мембраны а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) в аммоний ацетатном буферном растворе.

При значении pH=7 буферного раствора сорбируется на хитозан плёнке-мембране 0,17 ммоль/г Ag^+ , на хитозан/Na-КМЦ (9:1) 0,195 ммоль/г Ag^+ , на хитозан/Na-КМЦ (1:9), 0,1792 ммоль/г Ag^+ . (Рисунок-5 (с)).

Данный буферный раствор считается оптимальным для определения Ag^+ и Cu^{2+} на хитозан/Na-КМЦ (9:1). Также, сорбция ионов Cu^{2+} на плёнках-мембранах хитозан/Na-КМЦ (9:1) достигает наибольшее значение в интервале pH=4-8.

Самое максимальное значение поглощения Ag^+ было найдено 0,196 ммоль/г хитозан/Na-КМЦ (1:1) при значении среду буферного раствора pH=7 (Рисунок-3 (д)). Было найдено, что в аммоний-ацетатном буферном растворе возможность определения поглощенного количества ионов Ag^+ и Cu^{2+} на плёнках-мембранах полученных в соотношении равном (1:1) было высоким. Самое высокое значение абсорбции было при диапазоне pH=5-7, здесь максимальная сорбционное количество Cu^{2+} достигло 0,11 ммоль/г. Степень чувствительности аммоний-ацетатного буферного раствора было найдено низким в определении сорбционного количества поглощённых ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} на хитозан/Na-КМЦ (1:1).

Наибольшее значение степени чувствительности для Pb^{2+} достигается при pH=7 и максимальное сорбционное количество будет равным 0.035 ммоль/г. Для Zn^{2+} будет равным 0.029 ммоль/г.

Зависимость сорбции ионов металлов от pH в аммиачном (Рисунке-4 а), б), с), д)) и аммоний ацетатном (Рисунке-5 а), б), с), д)) буферных растворах отличается между собой. В частности, наблюдается большее поглощение

ионов Cu^{2+} и Ag^+ в аммиачном буфере в отличие от аммоний-ацетатного раствора.

Из графика сорбции плёнки-мембраны хитозан/Na-КМЦ (9:1) в аммиачном буферном растворе наблюдается, что степень определения ионов Ag^+ и Cu^{2+} в высокое, и низкое значение определения количества ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} . (Рисунок-4 (с)). Определено, что значение сорбции Ag^+ и Cu^{2+} будет высоким в данном буферном растворе в интервале $\text{pH}=4,5-7$.

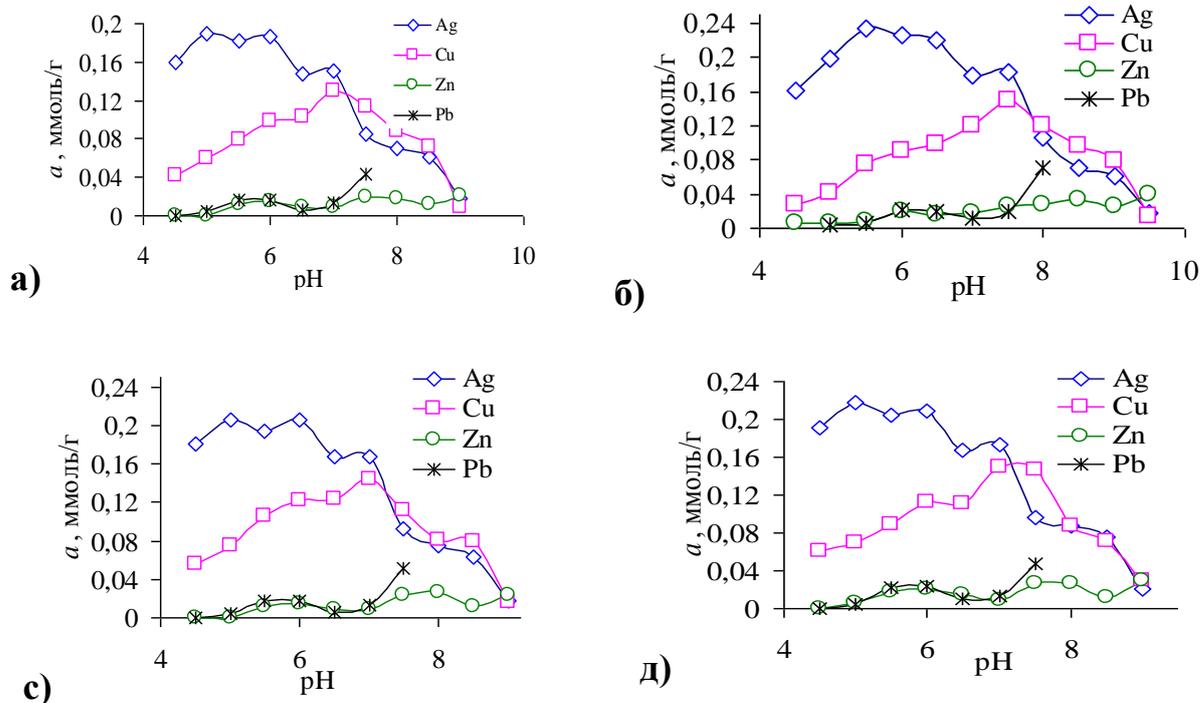


Рисунок-4. Влияние значения pH среды на сорбцию ионов металлов на ИПК плёнки-мембраны а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) в аммиачном буферном растворе.

По результатам исследований было найдено, что в аммиачном буферном растворе степень определения ионов Ag^+ и Cu^{2+} на интерполимерной плёнке-мембране хитозан/Na-КМЦ (1:1) было намного высоким, а значение определения количества ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} низкое (Рисунок-4 (д)).

Стабильность Zn^{2+} и Pb^{2+} ионов по сравнению с Ag^+ и Cu^{2+} в этом буферном растворе будет слабым. Исходя из этого максимальное сорбционное количество Zn^{2+} и Pb^{2+} ионов на плёнке-мембране хитозан/Na-КМЦ (1:1) будет низким. Максимальное сорбционное количество Pb^{2+} будет 0,048 ммоль/г, для Zn^{2+} 0,026 ммоль/г при $\text{pH}=7,5$.

На Рисунке-4 а), б), с), д) приведены результаты сорбции на полученных плёнках-мембранах ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} при разных значениях pH буферных растворов. В этом буферном растворе ионы Ag^+ не вводились. Этот катион считается не стабильным в этих условиях.

Сорбционный выход ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} на плёнке-мембране хитозанав меньшем диапазоне значений pH (6,0-6,5) буферного раствора найдено

высоким. Исходя из того, что ионы этого металла в этом буферном растворе считаются стабильными.

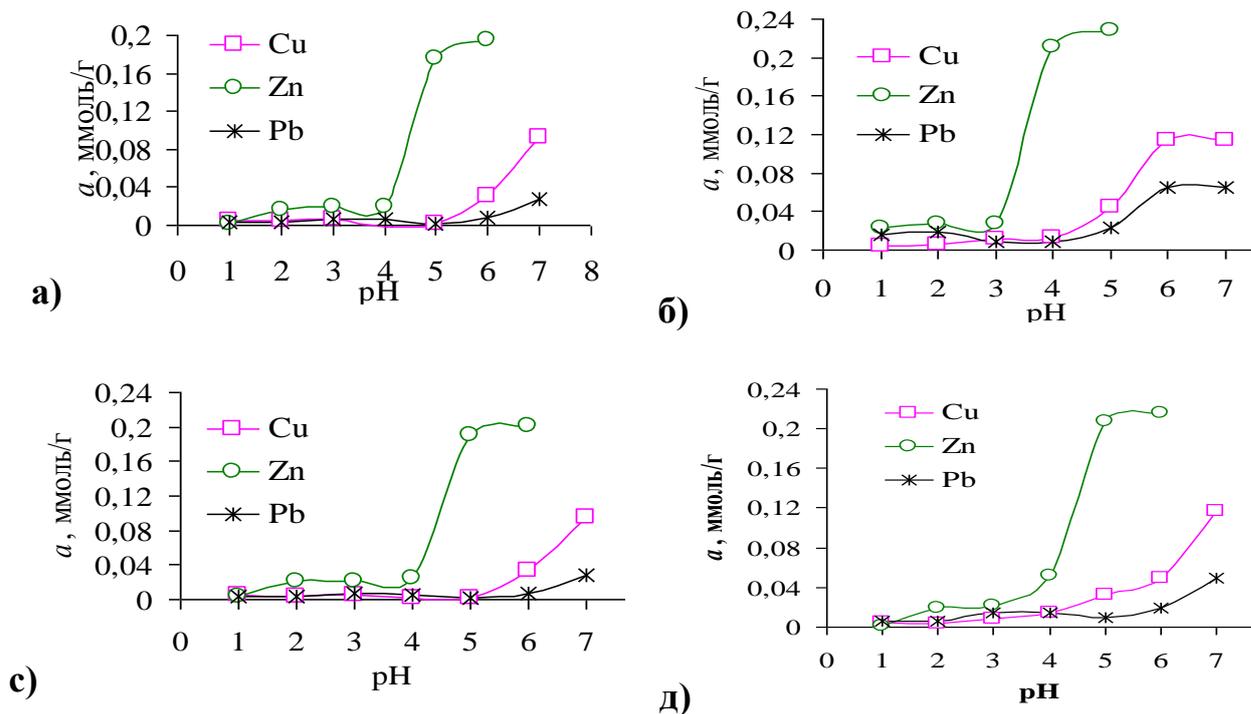


Рисунок-5. Влияние значения pH среды на сорбцию ионов металлов на ИПК плёнки-мембраны а) хитозан, б) хитозан/Na-КМЦ (9:1), с) хитозан/Na-КМЦ (1:9) д) хитозан/Na-КМЦ (1:1) в ацетатном буферном растворе.

На Рисунке-5 (с) приведены результаты исследования по поглощению металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} на хитозан/Na-КМЦ (1:9). Этот буферный раствор считается стабильным для ионов Zn^{2+} и максимальное сорбционное количество достигает 0,20 ммоль/г в диапазоне pH 5-6 диапазон. Степень определения ионов Zn^{2+} при значении pH меньше 5 будет намного ниже.

На Рисунке-5 (д) приведены результаты по исследованию поглощения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} на хитозан/Na-КМЦ (1:1). Максимальное сорбционное количество ионов Zn^{2+} в диапазоне pH 5-6 буферном растворе было 0,21 ммоль/г. Максимальная сорбция ионов металлов будет происходить при диапазоне pH=4-6. Значение максимальной сорбции ионов меди будет составлять 0,11 ммоль/г, а свинца 0,049 ммоль/г.

В четвертой главе диссертации «Сорбционные свойства органических веществ в интерполимерном комплексе хитозан и хитозан/Na-КМЦ» приведены данные по дифференциальным теплотам, изотермы, значения энтропии и время теплового равновесия тепловое равновесие адсорбции (термокинетика) бензола и толуола на хитозане и хитозане/ИПК Na-КМЦ,) На рисунке 6 ((а) 1,2,3,4) показаны разности теплоты адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК.

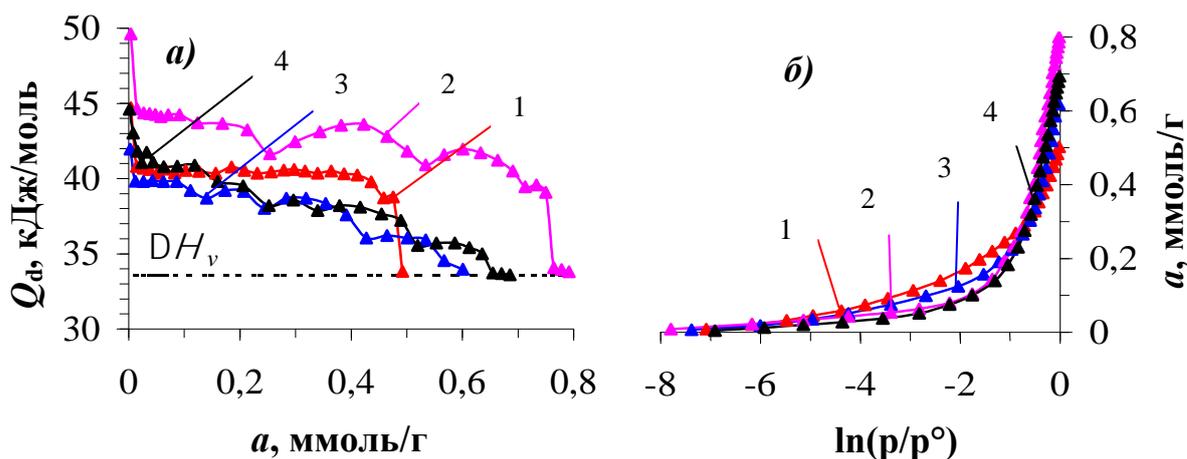


Рис.6. Дифференциальная теплота адсорбции бензола (а): горизонтальная штриховая линия–теплота конденсации бензола; изотерма адсорбции бензола (б): 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1).

Дифференциальная теплота адсорбции скачкообразно уменьшается по прямолинейной кривой. Как видно из графика, дифференциальная теплота адсорбции исходной молекулы бензола велика. Дифференциальная теплота адсорбции первичных молекул бензола на хитозановой пленке-мембране составляет 44,70 кДж/моль, 49,60 кДж/моль при (9:1), 41,95 кДж/моль при (1:9) и 44,59 кДж/моль при (1:1). Постоянная теплота адсорбции молекул бензола на хитозановой пленке-мембране составляет до 0,46 ммоль/г, а теплота равна ~ 40,40 кДж/моль.

Температуры адсорбции молекулы бензола на интерполимерных комплексах (ИПК), образованных в различных пропорциях хитозаном и Na-КМЦ, скачкообразно снижаются. Термическая стабильность адсорбции бензола поддерживается за счет наличия одного типа функциональных групп в хитозановой пленке. Молекулы бензола сорбируются для хитозана 0,5 ммоль/г на пленку-мембрану, 0,8 ммоль/г на пленку (9:1), 0,6 ммоль/г на пленку (1:9) и 0,7 ммоль/г на пленку (1:1).

На рисунке 6 ((б) 1,2,3,4) показаны изотермические графики адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане/NaКМЦ (9:1), (1:9), (1:1). Первоначально логарифмические значения изотермы адсорбции молекул бензола составляет в хитозановой пленке-мембране $\ln(p/p_0) = -7,08$, при (9:1) $-7,79$, при (1:9) $-7,38$ и $-6,91$ в (1:1). Используя высоковакуумную адсорбционную установку, мы можем исследовать адсорбцию бензола до насыщенного давления. Давление насыщенных паров бензола при 30°C составляет 119,35 мм рт.ст.

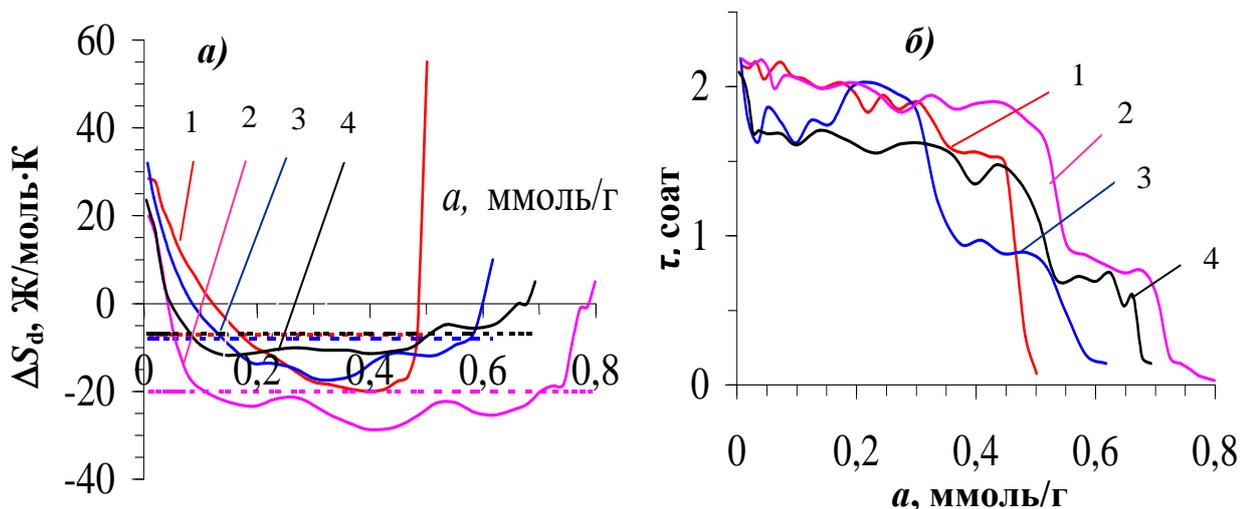


Рис.7.Энтропия адсорбции молекулы бензола (а): горизонтальная штрихная линия – средняя молярная интегральная энтропия;Адсорбционная термокинетика молекулы бензола (б): 1- хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4- хитозан/NaКМЦ (1:1).

На рисунке 7 ((а) 1,2,3,4) представлены графики энтропии адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК.

По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитывалась дифференциальная молярная энтропия (ΔS_d) адсорбции бензола на хитозановой пленке-мембране (энтропия жидкого бензола принималась равной нулю).

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

Здесь λ - тепловая конденсация, ΔH и ΔG - изменение энтальпии и свободной энергии, T - температура.

В начале адсорбция молекул бензола имеет высокие значения энтропии адсорбции для всех образцов. В этом случае наблюдается подвижность молекул бензола на поверхности хитозана и хитозана/Na-КМЦ. Последующая адсорбция при отрицательных значениях объясняется проникновением молекул бензола во внутренние части хитозана и ИПК хитозана. В этом случае молекулы бензола становятся неподвижными. Молекулы бензола сильно адсорбируются на образце хитозан/Na-КМЦ (9:1). В этом образце средняя интегральная энтропия адсорбции бензола составляет -19,98 Дж/моль·К.

На рисунке 7 ((б) 1,2,3,4) показано время теплового равновесия адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК. Во всех образцах время начального равновесия составляло ~2 часа. Время равновесия адсорбции бензола в образцах хитозана и хитозана/Na-КМЦ (9:1) выше, чем в других образцах, из-за большого количества центров

сорбции. В конце процесса время теплового баланса составляет несколько минут. На рисунке 8 ((а) 1,2,3,4) показана теплоты адсорбции молекул толуола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается в виде линейной волны.

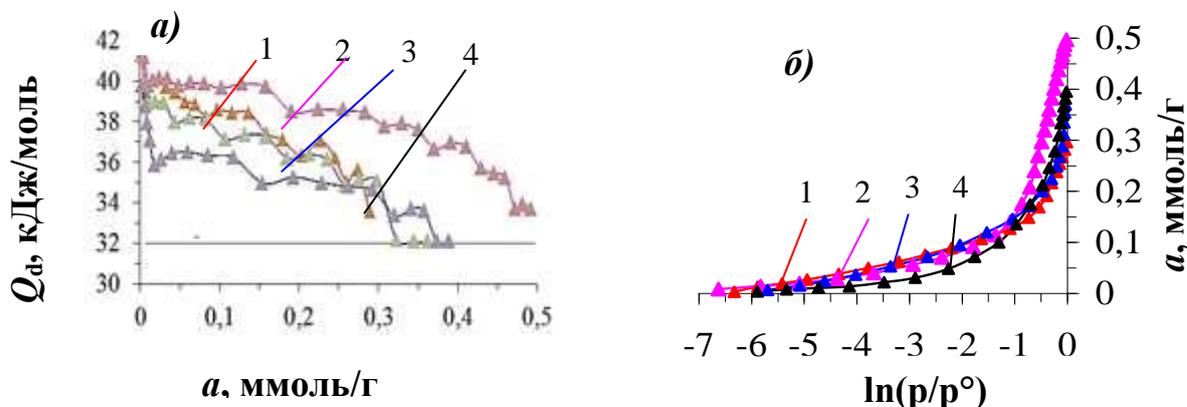


Рис.8. Дифференциальная теплота адсорбции толуола (а): горизонтальная штрихная линия –теплота конденсации толуола изотерма адсорбции толуола (б): 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1).

Для хитозановой пленочной мембраны начальные дифференциальные температуры адсорбции толуола составляют 41,46 кДж/моль, 41,21 кДж/моль при (9:1), 39,81 кДж/моль при (1:9) и (1:1) 39,76 кДж/моль. Из-за наличия метильной группы в молекуле толуола он не сохраняет постоянную тепловую значению, как бензол, при адсорбции на пленке хитозана. Молекулы толуола сорбируются для хитозановой пленки 0,3 ммоль/г, 0,5 ммоль/ г (9:1), 0,37 ммоль/г (1:9) и 0,4 ммоль/г (1:1).

На рисунке 8 ((б) 1,2,3,4) показаны изотермические графики адсорбции молекул толуола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1). В начале логарифмические значения изотермы адсорбции молекул толуола для хитозановой пленки-мембраны $\ln(p/p_0) = -6,33$, при (9:1) $-6,63$, при (1:9) $-5,68$ и при (1:1) $-5,89$. Давление насыщенного пара толуола при 30°C составляет 36,7 мм рт.ст. Это позволяет изучить изотерму адсорбции толуола до конца.

На рисунке 9 ((а) 1,2,3,4) представлены графики энтропии адсорбции молекул толуола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК. Значения энтропии адсорбции рассчитываются с использованием уравнения Гиббса-Гельмгольца. В начале значения энтропии адсорбции для всех образцов при адсорбции молекул толуола находятся в диапазоне 25-33 Дж / моль·К. После скорости адсорбции 0,06-0,08 ммоль/г значения энтропии показывает отрицательные значения.

Наличие отрицательных значений энтропии адсорбции можно объяснить тем, что молекулы толуола частично сорбируются внутрь ИПК хитозана и хитозана/Na-КМЦ за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Этот процесс указывает на сильную сорбцию молекул толуола в ИПК при различных соотношениях хитозан и хитозан/Na-КМЦ. Молекулы

толуола сильно адсорбируются на образце хитозан/Na-КМЦ при (9:1). В этом образце средняя интегральная энтропия адсорбции толуола составляет $-5,47$ Дж/моль·К.

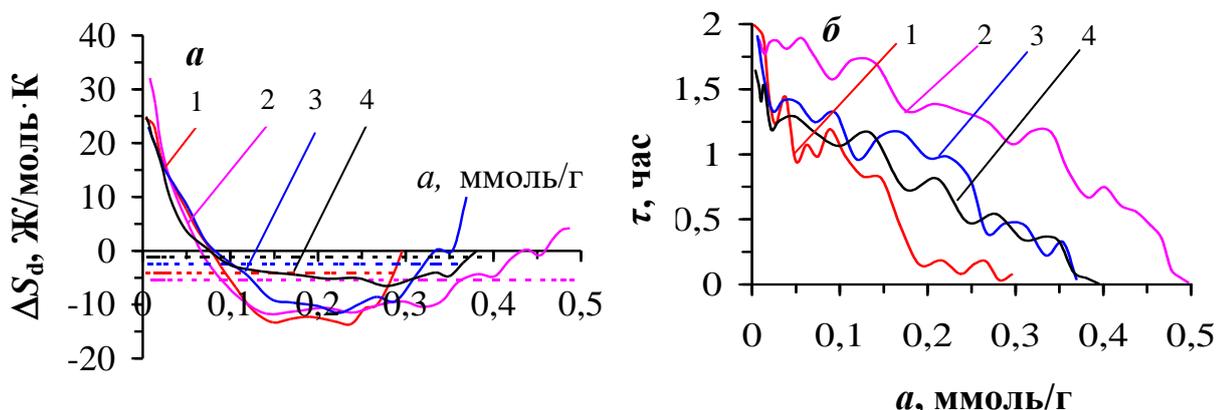


Рис.9. Энтропия адсорбции молекулы толуола (а): горизонтальная штрихная линия – средняя молярная интегральная энтропия; Адсорбционная термокинетика молекулы толуола (б): 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1).

На рисунке 9 ((б) 1,2,3,4) показаны графики времени теплового равновесия для адсорбции молекул толуола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1). Во всех образцах время начального равновесия составляет до ~ 2 часов. Из-за большого количества сорбционных центров в образце хитозан/Na-КМЦ (9:1) равновесное время адсорбции толуола выше, чем в других образцах. Как и в случае адсорбции бензола, термокинетика адсорбции снижается на несколько минут по мере приближения давления насыщенного пара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты, полученные при выполнении диссертационной работы следующие:

1. Из местного тутового шелкопряда-*Bombux mori* получен хитозан. Образцы пленок разного соотношения (9:1), (1:9) и (1:1) были получены на основе хитозана и Na-КМЦ. Спектроскопическим методом доказано образование интерполимерного комплекса хитозан/Na-КМЦ.

2. Для изучения сорбции ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} в интерполимерном комплексе хитозана и Na-КМЦ были выбраны буферные растворы. Найден оптимальный буферный раствор с высокими сорбционными свойствами для образцов и ионов металлов. Было обнаружено, что использование буферных растворов ацетата аммония и аммиачного буфера для ионов меди и серебра, а также ацетатного буфер для сорбции ионов свинца является относительно эффективными. Было определено, что образец с высоким объемом сорбции тяжелых металлов является пленочная мембрана ИПК хитозан/Na-КМЦ с соотношением 9:1.

3. Были определены дифференциальная теплота адсорбции, энтропия, изотерма и время теплового равновесия (термокинетика) молекул бензола и

толуола на пленках-мембранах хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ (9:1,1:9,1:1) методом высоковакуумной адсорбции и пояснены характер сорбции.

4. Количество сорбированного бензола в хитозане и трех соотношениях (9:1, 1:9 и 1:1) хитозан/Na-КМЦ составляли 0,5 ммоль/г, 0,8 ммоль/г, 0,6 ммоль/г и 0,7 ммоль / г, соответственно. Было обнаружено, что значения адсорбции бензола в образце хитозан/Na-КМЦ 9:1 выше относительно других образцов.

5. Количество сорбированного толуола в хитозане и ИПК хитозан/Na-КМЦ с соотношением (9:1, 1:9, 1:1) составляли 0,3 ммоль/г, 0,5 ммоль/г, 0,37 ммоль/г и 0,4 ммоль/г, соответственно. Также было обнаружено, что значения адсорбции толуола выше в образце хитозан/Na-КМЦ 9:1.

6. Было обнаружено, что во время адсорбции молекул бензола на хитозановой пленочной мембране дифференциальное тепло идет относительно постоянным, а в пленочных мембранах ИПК хитозан/Na-КМЦ оно ступенчато уменьшалось. Этот эффект процесса адсорбции объясняется зависимостью сорбции от природы функциональных групп в ИПК.

7. Образцы хитозана и ИПК хитозан/Na-КМЦ по физико-химическим характеристикам и стабильности соответствуют эксплуатационным требованиям и применены для адсорбции бензола, толуола и ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} из сточных вод в Чиназском нефтеперерабатывающем заводе ООО «Чиноз НПЗ» получены рекомендации для применения в практике.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 AT THE NAMANGAN INSTITUTE OF
ENGINEERING AND TECHNOLOGY**

NAMANGAN STATE UNIVERSITY

ABDULLAEV NODIRKHON JURAHONOVICH

**SORPTION PROPERTIES OF MEMBRANES INTERPOLYMER
COMPLEXES BASED ON LOCAL POLYSACCHARIDES**

02.00.11-Colloid and membrane chemistry

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
TECHNICAL SCIENCES**

Namangan – 2022

NamanganThe title of dissertation of doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number B2021.4.PhD/K191

The dissertation has been prepared at Namangan State University.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website and on the website of "Ziyonet" Information and educational portal www.ziyonet.uz

Research supervisor:	Kodirkhonov Murodkhon. Doctor of chemical Sciences, Senior Scientific Researcher
Official opponents:	Boymirzaev Azamat Doctor of chemical Sciences, docent Bakhronov Hayotbek Candidate of chemical sciences, docent
Leading organization:	National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on "17" March 2022, at 14⁰⁰ the meeting of Scientific council PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 at the Namangan engineering and technology institute and Research Center at the following address: 7, Kosonsoy Street, Namangan District, 160115, Namanagan, Tel.: (+99 869) 228-76-75, fax: (+99 869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute Namangan engineering and technology institute (registration number 452). (Address: 7, Kosonsoy Street, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71).

The abstract of dissertation is distributed on «5» March 2022 y.
(Protokol at the register № 3 dated «5» March 2022 year).

O.K.Ergashev
Chairman of the scientific council awarding
scientific degree, Dr.chem.sci.prof.

D.Sh. Sherkuziyev
Scientific secretary of the scientific council
awarding scientific degree, candidate of technical sciences, prof.

I.D.Eshmetov
Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degree,
doctor of technical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is obtaining a film-membrane of an interpolymer complex based on chitosan and Na-CMC polysaccharides, as well as studying the features of their sorption properties for various metal ions and aromatic compounds.

Subject of the research work is Determination of sorption properties of film membranes of chitosan and interpolymercomplex (IPC) chitosan/Na-CMC and study of their physicochemical properties.

The scientific novelty of the research is as follows:

Based on the results of experiments obtained by the adsorption-calorimetric method, the quality and quantity of metal ions and aromatic compounds sorbed on the film membranes of chitosan IPC chitosan/Na-CMC in various ratios were determined;

The atomic absorption method was used to determine the sorption of Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ions by film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC with different component ratios;

It was revealed that, in IPC with a ratio of components (9:1), the sorption of metal ions Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} was 1.25 times higher in the samples of chitosan, chitosan/Na-CMC with the ratio (1:9) and (1:1).

The film-membrane IPC chitosan/Na-CMC obtained in the ratio (9:1) sorbs 1.6 times more benzene molecules than the chitosan and chitosan/Na-CMC samples with the ratios (1:9) and (1:1);

The thermokinetic patterns and parameters of sorption of benzene and toluene vapors on film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC in various ratios have been determined;

It was found that the sorption properties of the film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC vary depending on the ratio of the components, the nature of metal ions, and the pH of the medium;

It was shown that the sorption properties of the film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC depends on the structure of aromatic compounds.

Implementation of research results. Based on scientific results of determining the sorption properties of membrane films obtained from chitosan and IPC chitosan/Na-CMC in various ratios concluded:

film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC were used to purify wastewater from homologues of benzene, toluene and various aromatic hydrocarbons at the LLC “ЧИНОЗ” refinery (Reference of Uzbekneftegaz JSC No. 28-1-01/769 dated October 6, 2021). The use of the above-mentioned samples made it possible to increase the degree of wastewater treatment from aromatic compounds and their homologues by 1.5 times.

film membranes of chitosan and IPC chitosan/Na-CMC were used to purify wastewater from heavy metal ions Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} at the LLC “ЧИНОЗ” refinery (Reference of Uzbekneftegaz JSC No. 28-1-01 / 769 dated October 6, 2021). The correspondence of the purity of the treated water to the norm according to GN2.1.5.689-98 was determined.

The structure and volume of the dissertation

The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the thesis is 113 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РУЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Н.Абдуллаев, М.Қодирхонов, О.Эргашев. Адсорбция бензола на хитозановой пленке // *Universum: химия и биология: научный журнал.*–№ 10(88). Часть 1.М., Изд. «МЦНО», 2021.89-91с (02.00.00 №2)
2. М.Р.Қодирхонов, Д.Саттарова, Н.Абдуллаев. Структурные и некоторые физико-химические характеристики хитозана *Bombux mori* и его модификации // “Ўзбекистон Композицион материаллар” илмий техникавий ва амалий журнали. “Фан ва тараққиёт” Тошкент 2020 28-31 бет (02.00.00 №4)
3. М.Р.Қодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев, О.А.Абдуллажанов. Хитозан ва Na-карбоксометилцеллюлоза асосидаги композицион плёнканинг сорбцион хоссалари // НамДУ илмий ахборотномаси-Научный вестник 2019 йил 2-сон 26-32 бет (02.00.00 №18)
4. Н.Абдуллаев. Хитозан плёнка: олиниши, физик-кимёвий хоссалари ва қўлланилиши (обзор) // НамДУ илмий ахборотномаси-Научный вестник 2021 йил 3-сон 158-165 бет (02.00.00 №18)
5. М.Р.Қодирхонов, Н.Абдуллаев. Поляризационно-микроскопическое исследование вязкого течения хитозана и его модификацию с Na-КМЦ // “Ўзбекистон Композицион материаллар” илмий техникавий ва амалий журнали. “Фан ва тараққиёт” Тошкент 2020 17-19 бет (02.00.00 №4)

II бўлим (II часть; part II)

6. N.J.Abdellaev, M.Kodirkhonov. Adsorption of toluene on film membranes of chitosan/Na-CMC" // *Advances in Biological Chemistry*, 2021, 11, 296-301
7. N.J.Abdullaev, M.Kodirkhonov.The features of determination molecular weight parameters of Na-carboxymethylcellulose // *International Conference “Scientific research of the SCO countries: synergy and integration”*. Minzu university of China 2019 йил 11-12 март 200-206 бет
8. Н.Абдуллаев, М.Р.Қодирхонов. Хитозан плёнкаларини хосил қилишда қўлланиладиган эритувчиларнинг тавсифи // Узакадемия илмий-услубий журнали 2-жилд, 1-сон 2020 йил июль 260-263 бет
9. N.J.Abdellaev, M.Kodirkhonov, O.Ergashev. Absorption properties of Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ions on the chitosan-based membrane // *Международной конференции. “Sol-gel 2020” Самарқард*. 2021 йил 11-15 октябрь 29-30 бет
10. Н.Абдуллаев. Полисахаридлардан мембрана олиш технологияси // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. Бухоро, 2020 йил 4-5 декабрь 152-153 бет

11. Н.Ж.Абдуллаев, Б.И.Саримсоқов, М.Р.Қодирхонов. Маҳаллий полисахаридлар асосида карбоксиметилхитозан синтези // “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги илмий-амалий анжуман. Тошкент кимё-технология институти. 2021 йил 10-11 март. 281-282 бет

12. Н.Абдуллаев. “*Bombox mori*” хитозан-карбоксиметилцеллюлоза поликомплексларини ҳосил бўлиш механизми // «Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосида инновацион технологиялар» мавзусидаги Республика илмий конференция. Урганч давлат университети 2021 йил. 120-121 бет

13. Н.Ж.Абдуллаев, Б.И.Саримсоқов, М.Р.Қодирхонов. Хитозан плёнкаларнинг ҳосил бўлишида хом ашёларнинг физик-кимёвий хусусиятлари // «Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосида инновацион технологиялар» мавзусидаги Республика илмий конференция Урганч давлат университети, 2021. 118-120 бет

14. Н.Абдуллаев, М.Р.Қодирхонов. Хитозан ва Na-карбоксиметилцеллюлоза асосида плёнка мембраналар олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари // “Металлорганик юқори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари” Халқаро илмий-амалий онлайн-конференция. Ўзбекистон Республикаси. Тошкент ш. 28 май 2021 йил. 144-145 б

15. Н.Ж.Абдуллаев, Б.И.Саримсоқов. Хитозан ва Na-КМЦ плёнка-мембраналарининг сорбцион хусусиятлари // *Zamonaviy taraqqiyotda ilm-fan va madaniyatning o'рни* www.academic.uz 10-son 20.10.2021 68-71 b

Автореферат «Наманган давлат университети Илмий-техник журналі»
таҳририяида таҳрирдан ўтказилди.