

АННОТАЦИЯ

диссертации Батталовой Айнур Кумарбековны, представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D05302 – Химия» на тему: «Получение гидрогелевых материалов на основе целлюлозы из сельскохозяйственных отходов»

Актуальность темы. Изменение климата привело к глобальному потеплению и нехватке пресных водных ресурсов, которая стала серьезной проблемой для многих промышленных секторов, в т.ч. и для сельскохозяйственного сектора экономики. Кроме того, существует риск деградации земель вследствие засух, вызванных как антропогенными, так и климатическими факторами. Данная проблема актуальна и для Республики Казахстан. Доля орошаемых земель в структуре сельскохозяйственных угодий страны составляет всего 0,7%, от общего объема сельскохозяйственной угодий, что подчеркивает острую необходимость в разработке новой стратегии борьбы с засухой для устойчивого развития агропромышленного сектора республики. Кроме того, данная проблема свидетельствует о необходимости проведения учеными углубленных исследований, направленных на разработку инновационных материалов для борьбы с засухой и повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Результаты исследований последних десятилетий подтверждают важность применения гидрогелевых материалов на в борьбе с опустыниванием и эрозией для улучшения физико-химических свойств почв. Однако в большинстве работ, направленных на экологическое восстановление почв, в качестве суперабсорбентов используются синтетические полимеры. Известно, что гидрогели, полученные из синтетических полимеров, способствуют слипанию частиц почв и их засолению, ухудшают воздухопроницаемость, негативно влияют на развитие корневой системы растений и усвоение ими питательных веществ, а также нарушают почвенную микрофлору и способствуют загрязнению окружающей среды микропластиком.

Другой актуальной проблемой современности выступает загрязнение водных систем тяжелыми металлами, вызванное непрерывным ростом промышленной деятельности, на долю которой приходится около 20% мирового потребления воды. Это оказывает серьезное негативное воздействие на экосистему и приводит к снижению доступности питьевой воды. Тяжелые металлы поступают в окружающую среду в составе сточных вод. Присутствие ионов тяжелых металлов в водной среде способствует их дальнейшему распространению в экологических циклах, а также накоплению в живых организмах, и растений.

Стремительный рост численности населения планеты способствует увеличению объемов производства сельскохозяйственного сырья для обеспечения продовольственного потребления страны. Это приводит к накоплению миллионов тонн сельскохозяйственных отходов в аграрном секторе. Однако, в во многих случаях эффективное повторное использование

этих отходов в качестве альтернативного сырья не налажено, и в основном используется для производства биотоплива – как источника энергии из агропромышленных остатков.

Ежегодно производится более 75 миллионов тонн целлюлозного волокна и львиная доля сырья приходится на древесину. Учитывая это, разработка эффективной технологии переработки и извлечения ценных компонентов из альтернативных источников сырья, в частности из сельскохозяйственных отходов и однолетних растений, богатых лигноцеллюлозными соединениями такими как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, на основе принципов «зелёной» химии, является актуальной проблемой на пути к достижению целей устойчивого развития.

Уникальные свойства целлюлозы, такие как высокая механическая прочность, теплопроводность, низкая токсичность, высокая удельная поверхность, способность к гелеобразованию, влагоудержанию и сорбции значительно расширяют возможности её применения для получения различных биокompозитных материалов. В частности, синтез гидрогелевых материалов на основе целлюлозы и её производных, обладающих высокой влагопоглощающей способностью, биоразлагаемостью и способностью сорбировать ионы тяжёлых металлов, открывает широкие перспективы для их использования в сельском хозяйстве, медицине и фармацевтической промышленности.

На сегодняшний день имеются отдельные исследования, посвящённые получению целлюлозных материалов из сельскохозяйственных отходов. Однако, комплексные исследования, направленные на оптимизацию методов получения микрокристаллической целлюлозы (МСС) из сельскохозяйственных отходов и однолетних растений до сих пор отсутствуют. Кроме того, практически малоизучен процесс синтеза нанокристаллической и нановолокон целлюлозы из МСС, с последующим получением на их основе композитных материалов. В частности, практически отсутствуют исследования по получению наноцеллюлозных материалов из лузги семян подсолнечника (SFH). Обзор научной литературы установила, что исследования в области извлечения наноцеллюлозы из лузги семян подсолнечника (SFH) имеется в ограниченном количестве.

Для получения целлюлозы обычно применяются щелочно-кислотная обработка, которые являются менее эффективными с экологической и экономической точки зрения. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость поиска альтернативных и экологически безопасных методов синтеза. В последнее время внимание исследователей сосредоточено на органосольвентном методе окисления биомасс для получения целлюлозы, основанный на применении перуксусной кислоты. Одним из ключевых преимуществ является возможность многократного использования делигнифицирующего агента. Повторное использование не только повышает экономическую эффективность производственного процесса, но и существенно снижает нагрузку на окружающую среду. Пероксиуксусная кислота одновременно выполняет функцию и окислителя и растворителя и

обеспечивает разложение лигнина, инициируя процесс конденсации за счёт электрофильной атаки на фенилпропановую структуру растительной биомассы. Таким образом, удаётся максимально снизить содержание остаточного лигнина в целлюлозе и получить материал с высокими качественными характеристиками. Однако, до настоящего времени для получения пероксиуксусной кислоты применяется ледяная уксусная кислота. Установлена возможность значительного снижения её концентрации, что позволило разработать «мягкий» метод, более эффективный с экологической и экономической точки зрения. Тем не менее, дальнейшее совершенствование данного метода, в частности снижение объёма пероксиуксусной кислоты, используемой для делигнификации, до оптимального уровня, не оказывающего отрицательного влияния на выход целлюлозы остаётся актуальной.

Цель диссертационной работы. Разработка гидрогелевых материалов из целлюлозы, полученной из сельскохозяйственных отходов, изучение их физико-химических свойств и определение области применения.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

1. Получение микрокристаллической целлюлозы (МСС) методом органосольвентного окисления из лузги семян подсолнечника (*Helianthus annuus* L.) и рисовой шелухи (*Oryza*), выращенных на территории Республики Казахстан, изучение их физико-химических свойств и определение выхода МСС.

2. Синтез гидрогелей (MCChydrogel) на основе МСС и водорастворимого полимера (AAm), исследование их физико-химических и кинетических свойств.

3. Изучение возможности MCChydrogel удерживать влагу в почве и его биоразлагаемости.

4. Получение целлюлозных нановолокон (CNF) и нанокристаллов целлюлозы (CNC) из МСС, исследование их физико-химических свойств.

5. Изучение сорбционных свойств гидрогелей на основе CNF, CNC и водорастворимого полимера (AAm) по отношению к ионам Cu^{2+} .

Объект исследования: Гидрогелевые материалы на основе микро- и нанокристаллической, полученный из отходов сельского хозяйства, в т.ч. из шелухи семян подсолнечника (SFH) и рисовой шелухи (RH), а также их сорбционные свойства.

Научно-технический уровень исследований и метрологическое обеспечение научно-исследовательских работ. В ходе научно-исследовательской работы использовались как классические, так и современные физико-химические методы исследования. Показатели качества, размер частиц, заряд, оптическое поглощение, химическая и кристаллическая структура, морфология поверхности и термическая стабильность МСС, полученной путем усовершенствования «мягкого» органосольвентного метода, а также синтезированных из МСС CNF и CNC, изучена с использованием современных физико-химических методов

анализа. Эти исследования проводились на базе Международного межвузовского центра нанонауки и нанотехнологий Университета Махатмы Ганди (Индия-686560, Керала, Коттоям), Назарбаев Университета, Лаборатории инженерного профиля Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, а также в Национальной научной лаборатории коллективного пользования Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова. Определены показатели качества МСС, полученной путем усовершенствования «мягкого» органосольвентного метода, в т.ч.: содержание влаги согласно ASTM D1348-94(2008), содержание α -целлюлозы по методике ASTM D1103-60(1977), остаточное количество лигнина по ISO/DIS 21436, а также содержание гемицеллюлозы согласно методам ASTM D5896 и ASTM 96(2019)e1. Зольность (SiO_2) МСС исследована путём прокаливании в муфельной печи (SNOL8.2/1100 L, Lithuania) и измерения массы золы (SiO_2) на аналитических весах (SARTOGOSM LV 210-A, Russian). Размер частиц и дзета-потенциал микро- и наноцеллюлозы определялись с помощью Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK). Изучены физико-химические свойства полученных МСС и наноцеллюлозы, а именно: оптическое поглощение с помощью УФ-спектрофотометра (ПЭ-5400УВ, Russian), химическая структура с помощью ИК-спектрометра (Фурье-спектрометр ФТ-801 Simex, Russian), кристаллическая структура с помощью рентгеновского дифрактометра (X'PertPRO Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланды), морфология поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (Quanta 200i 3D FEI/TEM, Нидерланды), термическая стабильность с помощью дифференциального термogravиметрического анализатора (LabSys Evo Setaram, France).

Научная новизна полученных экспериментальных результатов заключается в следующем:

1. Усовершенствован «мягкий» органосольвентный метод извлечения микрокристаллической целлюлозы (МСС), полученный из отходов сельского хозяйства, в т.ч. из лузги семян подсолнечника (SFH) и рисовой шелухи (RH), путем снижения концентрации делигнифицирующего агента — уксусной кислоты. Также проведено сравнительное исследование влияния сортовых особенностей сырья и региона на качественные показатели МСС.
2. Установлено, что усовершенствование «мягкого» органосольвентного метода экстракции МСС из шелухи SFH и RH, путем снижения концентрации уксусной кислоты с 52% до 44%, определяет гидромодуль в области 1:12 г/мл для SFH и 1:10 г/мл для RH.
3. Выявлено, что при синтезе гидрогелей на основе МСС, полученной из SFH и акриламида (AAm) в соотношениях 1:1 соответственно, с использованием различных количеств сшивающих агентов, оптимальным выступает количество сшивающего агента, равной 10 мг, при котором степень набухания полученного гидрогеля (MCChydrogel) в воде составляет 1176%. Установлено, что MCChydrogel в течение 5

суток насыщается влагой из почвы и в течение 35 суток подвергается коллапсу с последующим высвобождением сорбированной воды обратно в почву. Определено, что в течение 77 суток MCCHydrogel теряет до 66% своего объема, подвергаясь разложению.

4. Методом гидролиза с использованием муравьиной кислоты (FA) был синтезирован нановолокна целлюлозы (CNF) из MCC, полученной из SFH. Установлено, что оптимальный гидромодуль для MCC:FA составляет 1:20 г/мл. На основе CNF, выход которого составляет 71,09% (значение дзета-потенциала -15,8 мВ) был синтезирован гидрогелевый сорбент (HG_{CNF}), который имеет способность сорбировать до 48,4% ионов Cu²⁺ из модельного раствора меди.
5. Установлено, что гидрогелевый сорбент HG_{CNC}, синтезированный на основе CNC, полученной из MCC методом сернокислотного гидролиза, способен сорбировать до 51,5% ионов Cu²⁺ из модельного раствора меди.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Усовершенствование «мягкого» органосольвентного метода извлечения MCC из лузги семян подсолнечника (SFH) и рисовой шелухи (RH) за счёт снижения концентрации уксусной кислоты с 52% до 44% позволяет уменьшить эффективный гидромодуль сырья: пероксиуксусная кислота до 1:12 и 1:10 г/мл для SFH и RH соответственно. Использование лузги семян подсолнечника (SFH) с низким содержанием жира, т.е. 33,7%, позволяет получить микрокристаллическую целлюлозу с относительно высоким выходом MCC, который равен 50,69±2% и более высоким содержанием α-целлюлозы (67,53%) по сравнению с Алтайским сортом SFH с 52-54% содержанием жира. При этом, для получения MCC из сорта SFH высокой жирности, на делигнификацию SFH расходуется пероксиуксусная кислота на 2 мл больше. Лузга подсолнечной шелухи (SFH) с низким содержанием жира является эффективным сырьём для получения целлюлозы. MCC, полученная из рисовой шелухи (RH), выращенная в Кызылординской области (MCC_{K-RH}) имеет выход на 7,58% больше по сравнению RH, выращенная в Алматинской области (населённый пункт Баканас), при этом оптимальный гидромодуль составляет 1:10 г/мл.

2. Оптимальный гидрогель, полученный из MCC, который был синтезирован путём усовершенствования «мягкого» органосольвентного метода из SFH, а также на основе акриламида (AAm), в соотношениях 1:1 (по массе) соответственно с использованием сшивающего агента в количестве 10, 15 и 20 мг имеет степень набухания в воде 1176% и механическую прочность 27 Мпа, при этом оптимальное количество сшивающего агента составляет 10 мг. Гидрогель MCCHG₁₀ в течение 5 суток насыщается влагой почвы в модельных условиях, и по истечении 35-ой сутки высвобождает сорбированную воду обратно в почву, подвергаясь коллапсу. Гидрогель MCCHG₁₀ по истечении 77-ой сутки теряет до 66% своего объема подвергаясь к разложению.

3. Нановолокна целлюлозы (CNF), полученная из МСС, путем гидролиза муравьиной кислотой (FA), имеет эффективный гидромодуль МСС:FA 1:20 г/мл соответственно, выход CNF при этом составляет 71,09%, значение дзета-потенциала -15,8 мВ. Гидрогель HG_{CNF} на основе CNF сорбирует 48,4% ионов Cu²⁺ из модельного раствора меди.

4. Гидрогель HG_{CNC} на основе CNC, синтезированный из МСС, путем гидролиза серной кислотой, сорбирует 51,5% ионов Cu²⁺ из модельного раствора меди.

Личный вклад докторанта. В ходе выполнения диссертационной работы, докторант самостоятельно осуществлял анализ литературных источников, проводил экспериментальные исследования в соответствии с поставленными целями и задачами, а также выполнял физико-химические методы анализа полученных образцов. Усовершенствовала «мягкий» органосольвентный метод получения микрокристаллической целлюлозы (МСС) из лузги семян подсолнечника (SFH) и рисовой шелухи (RH) путём снижения концентрации делигнифицирующего агента — уксусной кислоты. Осуществляла синтез гидрогелевых сорбентов на основе нановолокон (CNF) и нанокристаллической (CNC) целлюлозы, полученных из МСС методом кислотного гидролиза. Провела теоретический и практический анализ полученных результатов, а также оформила в виде диссертационной работы.

Научно-практическая значимость исследования

Практическая значимость целлюлозных материалов, полученных из отходов сельского хозяйства, усовершенствованным «мягким» методом, не требующим дополнительной обработки и основанным на снижении концентрации делигнифицирующего агента – уксусной кислоты, является весьма высокой. Предложенный метод отличается низким техногенным воздействием на окружающую среду и экологической эффективностью. Гидрогелевые материалы на основе нановолокон и нанокристаллов целлюлозы, полученных методом кислотного гидролиза, обладают биосовместимостью, склонностью к биоразложению, высокой водоудерживающей способностью и способностью сорбировать ионы тяжёлых металлов, что делает их перспективными для широкого применения в агропромышленности – в качестве влагосберегающих сорбентов для засушливых почв, а также в фармацевтической и медицинской отраслях и при очистке промышленных сточных вод. Кроме того, полученные результаты обладают высоким потенциалом для использования в качестве дополнительного учебного материала и основы для лабораторных работ при преподавании дисциплин, таких как химическая технология, физико-химические методы исследования и химия высокомолекулярных соединений, для студентов, магистрантов и докторантов.

Связь научной работы с планом исследований. Исследовательская работа выполнена в соответствии с основными научными направлениями Национальной научной лаборатории коллективного пользования Восточно-Казахстанского университета имени С. Аманжолова и в рамках грантового

финансирования научных и (или) научно-технических проектов: AP23490029 «Разработка мультикомпозитного биогидрогеля для повышения влажности и плодородия почв», AP19677542 «Получение «умной» съедобной нанокомпозитной упаковки из отходов агропромышленного комплекса РК для хранения и транспортировки сельскохозяйственной продукции» и AP19579302 «Разработка антибактериальной и биоразлагаемой влагоудерживающей пленки для использования в качестве покрытия для ягодных и овощных культур».

Обсуждение работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены и прошли апробацию на следующих научных конференциях:

1. «International conference on recent advancements in nanotechnology for sustainable development» (11th-12th November, 2022) Maharaja Agrasen University, India;
2. «International Hybrid Conference On Nano Structured Materials And Polymers. ICNP 2023» (12th-14th May, 2023) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India;
3. «International Conference on Polymers, Composites, Nanocomposites & Biocomposites-2023 (ICPCNB-2023)» (11th-13th December, 2023) SatbayevUniversity, Almaty, Kazakhstan;
4. «International Conference on Polymers, Composites, Nanocomposites & Biocomposites-2024 (ICPCNB-2024)» (8th-10th November, 2024) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India.
5. «International Conference on Polymers and Nanomaterials (ICPN-2025)» (21th-23th March, 2025) Mahatma Gandhi University, Kottayam, Kerala, India.

Публикация результатов исследования. По результатам исследования опубликовано 4 научных труда, в том числе:

В научных изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, опубликованы 2 статьи:

1. Журнал «International Journal of Biology and Chemistry», Q4;
2. Журнал «Chemical Bulletin of Kazakh National», Q4.

В изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и имеющих ненулевой импакт-фактор, опубликованы 2 статьи:

1. «Journal of Polymer Science» - CiteScore-6.3, процентиль-73% Q2 IF=3.9;
2. «Journal of Polymer Science» - CiteScore-6.3, процентиль-73% Q2 IF=3.9;

В материалах международных конференций опубликованы 3 тезиса докладов.